

MARLUS KOEHLER

**MODELO E RESULTADOS PARA UM NÍVEL  
PROFUNDO COM DUAS CONFIGURAÇÕES  
DIFERENTES EM  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen

CURITIBA

1996

## ***AGRADECIMENTOS***

**Ao meu orientador cujo senso de profissionalismo só foi menor que sua coragem no transcorrer deste trabalho.**

**Ao colega Edson F. Ferrari pela participação fundamental na elaboração do modelo.**

**Ao Dr. Jean F. Barbot pela inestimável colaboração.**

**Aos colegas da pós-graduação cujo convívio nos últimos dois anos me ensinou tanto quanto o estudo necessário ao desenvolvimento da presente dissertação.**

**Ao CNPq pelo auxílio financeiro.**

A coisa mais bonita que podemos experimentar é o mistério.  
Ele é a fonte de toda a arte e ciência verdadeiras. Aquele para quem essa  
emoção é estranha, incapaz de soltar a imaginação e quedar-se  
extasiado, é como se fosse um morto; seus olhos estão fechados. (...) Saber  
que aquilo que nos é impenetrável realmente existe, manifestando-se como  
a maior sabedoria e a beleza mais radiante que nossa pobre  
capacidade só pode apreender em suas formas mais primitivas - esse  
conhecimento, essa sensação, está no centro da verdadeira religiosidade.  
Nesse sentido, e apenas nesse, pertenço às fileiras dos devotos.

**ALBERT EINSTEIN**

*What I Believe (1930)*

**Dedico este trabalho aos meus pais, avós e irmãos**

## ***Resumo***

No presente trabalho desenvolve-se um modelo para um defeito que apresenta duas configurações controladas pelo seus dois estados de carga. Descreve-se matematicamente a cinética de captura e emissão durante as fases de uma medida de transientes de capacitância para níveis profundos ("DLTS") chegando-se as expressões gerais para as frações de ocupação.

Tais relações são utilizadas para explicar e entender a dependência anômala das amplitudes das linhas de "DLTS" E2 e E4 com o comprimento do tempo de pulso, obtidas por Barbot et al em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  tipo-n.

## ***Abstract***

A model for a defect with two different configurations driven to its two states of charge is developed. A mathematical description of the capture and emission kinetics during each phase of a deep level transient spectroscopy (DLTS) measurement is done, leading to general expressions of the occupation fractions.

Such relations are applied to explain the unusual dependence of the amplitude of DLTS lines E2 and E4 as a function of filling pulse length which were obtained by Barbot et al in n-type  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ .

## ***Apresentação***

O último quarto deste século é talvez o período mais revolucionário da história da humanidade. A tecnologia da informação, que se desenvolve de maneira vertiginosa, está quebrando as barreiras de distância, tempo e cultura. O sonho da aldeia global, uma utopia a menos de cem anos, é hoje realidade nos “bits” que trafegam ao redor do mundo pelas redes de computadores. Economias inteiras estão agora simbioticamente relacionadas: o dinheiro digital circula rapidamente por todos os recantos do planeta, sem respeitar governos ou fronteiras, aumentando as possibilidades de lucro e a velocidade com que estes se realizam e, em contrapartida, disseminando mundialmente o prejuízo.

No centro de toda esta transformação estão os semicondutores, materiais de condutividade intermediária aos condutores e isolantes, com os quais se fabricam os circuitos integrados que constituem a parafernália eletrônica quotidiana. Assim, é desnecessário enfatizar a relevância social, econômica e estratégica das pesquisas que visam compreender as propriedades físicas, em especial as elétricas, dessa categoria de sólidos.

O presente trabalho refere-se a um defeito profundo em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ . Os defeitos profundos são imperfeições da rede cristalina que alteram sensivelmente as propriedades elétricas de um semicondutor, afetando drasticamente a sua utilidade na confecção de um dispositivo eletrônico. Devido a complexidade física que envolve a sua compreensão, permanecem como um grande e importante desafio ao conhecimento atual. Já o  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  é uma liga semicondutora que apresenta características bastante atraentes para o emprego industrial e militar, sobretudo na fabricação de detetores e emissores infravermelhos. Fica patente, portanto, a atualidade e a importância do estudo apresentado nas páginas que se seguem.

# ***Índice***

<b>1 Os níveis profundos e sua caracterização em “DLTS”</b>	<b>01</b>
1.1) Aspectos Gerais.....	01
1.2) Níveis Profundos como Vários Estados de Carga de um Defeito.....	06
1.3) Os Sistemas com “U-negativo”.....	18
1.4) A Técnica de “DLTS”.....	20
1.5) A Cinética de Captura e Emissão de um Nível Profundo e seu Reflexo sobre as medidas de “DLTS”.....	28
<b>2 Relatos Recentes e a Nova Perspectiva</b>	<b>36</b>
2.1) O Centro Mfe em InP.....	36
2.2) O Defeito H4 em CdTe tipo-p.....	38
2.3) A Motivação: as Linhas E2 e E4 em $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ tipo-n.....	43
<b>3 O Modelo</b>	<b>47</b>
<b>4 Resultados e Discussões</b>	<b>54</b>
<b>5 Conclusão</b>	<b>64</b>
<b>Apêndice A - Constantes para o <math>\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}</math> tipo-n</b>	<b>66</b>
<b>Apêndice B - Cálculo da Fórmula de Levinson</b>	<b>67</b>
<b>Apêndice C - Artigo Básico</b>	<b>70</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>71</b>

# **1. Os Estados Profundos e sua Caracterização em "DLTS"\***

Neste capítulo são introduzidos os conceitos teóricos basilares sobre os quais se fundamentam a discussão do presente trabalho. Dá-se uma introdução ao difícil e ainda aberto campo do entendimento dos estados profundos em semicondutores, seguindo-se uma especificação de suas propriedades em medidas de espectroscopia de transiente de capacitância. O leitor encontrará farta indicação de referências que poderão conduzi-lo a um conhecimento mais profundo do assunto.

## **1.1 Aspectos Gerais**

Um estado de energia associado a um defeito é definido como um nível presente na banda proibida de um semicondutor. É conseqüência de alguma perturbação na estrutura cristalina do semicondutor ou da presença de impurezas (Miller et al., 1977).

Os defeitos normalmente utilizados como dopantes para controlar a condutividade elétrica dos semicondutores denominam-se *estados rasos*. Suas energias de ionização são muito pequenas quando comparadas à zona proibida ("gap" fundamental), o que os torna ionizados a temperatura ambiente. Esses estados estão normalmente relacionados com impurezas substitucionais que apresentam um elétron de valência a mais (doadores) ou a menos (receptores) em relação a configuração eletrônica do átomo hospedeiro substituído.

Os estados rasos são bem compreendidos por intermédio da teoria da massa efetiva (T.M.E.) (Kohn, 1957; Pantelides, 1978) : assume-se que uma carga extra é mantida nas proximidades de um defeito simples da mesma maneira que um elétron permanece ligado à carga de um núcleo de hidrogênio. Portanto, o potencial  $V(r)$  presente na equação de Schrödinger

---

\* DLTS: Deep Level Transient Spectroscopy (Espectroscopia de transientes gerados por níveis profundos).



para os estados ligados dos níveis rasos é um potencial coulombiano mascarado pelo meio dielétrico do cristal hospedeiro. Já a massa do elétron livre aparece, na referida equação, substituída por uma massa efetiva determinada pela estrutura de bandas energéticas do semiconductor no qual o defeito se situa.

A teoria da massa efetiva é válida apenas para potenciais fracos (como do tipo acima descrito) e que pouco variam entre dois pontos da rede situados a uma distância do defeito onde o mascaramento dielétrico estático é razoável. Assim, os estados ligados corretamente descritos pela T.M.E abrangem partículas pouco localizadas no espaço real, ou equivalentemente, altamente localizadas no espaço-k. Tal propriedade faz com esses níveis possam ser descritos a partir, apenas, dos estados energéticos mais próximos aos limites das bandas. Por conseguinte, seguem energeticamente uma série de Rydberg modificada, que termina na fronteira da banda de condução para doadores ou na da banda de valência para receptores:

$$E_i = \frac{Z^2 e^4 m_e^*}{(4\pi\epsilon\epsilon_o)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{Eq.1-1}$$

onde  $m_e^*$  é a massa efetiva do portador e  $\epsilon$  a constante dielétrica do cristal hospedeiro. O raio de Bohr correspondente estende-se por muitas constantes de rede mesmo para o estado fundamental. Diferenças de eletronegatividade entre impurezas requerem mínimas correções neste esquema (Lax, 1960).

Para um mesmo hospedeiro, alterações nas estruturas das bandas de condução e valência produzem diferenças nas energias de ligação para buracos e elétrons que são interpretados como influências sobre a massa efetiva dos portadores.

*Níveis profundos* são esquematicamente entendidos como aqueles que estão mais profundamente posicionados, com relação aos estados hidrogênicos, na zona proibida da banda. Esta definição abrange receptores,

nas imediações da banda de valência, e os doadores, nas vizinhanças da banda de condução (FIGURA 1-1).



FIGURA (1-1). Esquema de níveis de energia em relação a banda proibida do semicondutor, comparando-se estados rasos com estados profundos.

A origem dos estados profundos é mais difícil de ser identificada que a dos estados rasos, pela grande variedade de defeitos que podem induzi-los: átomos de impurezas substitucionais ou intersticiais pertencentes a grupos da tabela periódica afastados daquele constituinte (ou daqueles constituintes, no caso de semicondutores compostos) do cristal hospedeiro; átomos hospedeiros situados em sítios errados em semicondutores compostos ("anti-site defect"); defeitos intrínsecos como vacâncias ou auto-interstícios; defeitos extensos tais como discordâncias ou deformações plásticas da rede cristalina introduzidas por implantações iônicas ou irradiações. No primeiro caso, os metais de transição ocupam um papel de destaque na compreensão do fenômeno das impurezas profundas.

Para agravar ainda mais o problema da identificação dos níveis profundos, todos os defeitos anteriormente citados podem, ainda, diferir na estrutura atômica, em solubilidade nos sólidos, em difusibilidade e em reatividade com outros defeitos intrínsecos ou extrínsecos presentes no cristal hospedeiro. Vê-se que a caracterização dos níveis profundos é um grande

desafio experimental que enseja o emprego de várias técnicas altamente sofisticadas. Entre elas destaca-se a espectroscopia de níveis profundos ("Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)") que será analisada mais adiante.

A atividade elétrica dos níveis profundos em determinada temperatura, interagindo com a dopagem rasa, pode alterar significativamente as características elétricas de um semiconductor. Se, por exemplo, um doador profundo com concentração  $N_D$  muito menor que a dopagem rasa, atuar em um material tipo-n, em nada influenciará sua concentração de elétrons livres. Contudo, atuando em um material tipo-p, reduzirá a concentração de buracos livres de  $p = N_A - N_D$ , onde  $N_A$  é a concentração de receptores rasos. Raciocínio semelhante aplica-se a um receptor profundo localizado na metade inferior da banda proibida.

Além de tudo, a presença de níveis profundos, mesmo em baixíssimas concentrações, pode afetar drasticamente o tempo de vida dos portadores de carga. Isto porque eles têm a importante capacidade de trocar portadores tanto com a banda de condução quanto com a banda de valência, criando um caminho por onde a recombinação não radiativa, através de emissão de fônons, é mais fácil. Essa propriedade é particularmente mais acentuada nos níveis situados próximos ao meio da banda proibida. Fica claro, portanto, que a presença de estados profundos é altamente indesejável para dispositivos como diodos emissores de luz ("LEDs") e lasers, cujos rendimentos dependem exclusivamente de recombinações radiativas ou em células solares, que para um funcionamento razoável, dependem extremamente de um longo tempo de vida para seus portadores de carga. Um exemplo de dispositivo cuja presença de defeitos profundos é benéfica está no chaveamento rápido ativado por fotocélulas: o aumento da condutividade elétrica do semiconductor, gerada pelos pares elétron-buraco excitados opticamente, deve ser de curta duração, a fim de minimizar-se velozmente a corrente que o atravessa. Para isso nada mais eficiente que os centros de recombinação na súbita aniquilação dos portadores de carga.

A maior parte das propriedades físicas dos estados profundos são explicadas pelas suas elevadas energias de ionização (Feichtinger, 1991). Esta energia origina-se de um forte potencial de curto alcance, que tende a manter a função de onda da partícula nas circunvizinhanças do sítio defeituoso. Por conseguinte, os estados ligados dos defeitos profundos são espacialmente localizados, o que contrasta dramaticamente com a natureza difusa dos níveis hidrôgenicos, derivados que são de uma energia de ligação diluída pelo quadrado da constante dielétrica. Sabe-se da teoria ondulatória que quanto mais espacialmente limitada é uma função de onda, mais parcelas de uma série de Fourier são necessárias para descrevê-la. Segue, assim, a principal característica dos níveis profundos: são altamente não localizados no espaço-k. Tal aspecto favorece o acoplamento desses defeitos com uma grande variedade de momentos vetoriais da rede ou fônons e faz com que a sua descrição teórica necessariamente envolva toda a estrutura da banda (Hjalmarson et al, 1980).

Os portadores localizados colaboram para a perturbação das ligações cristalinas na região dos defeitos. Logo, os processos de captura e emissão dessas partículas são muitas vezes acompanhados pelo fenômeno de relaxação de rede cristalina, ou seja, uma reestruturação local das ligações de modo a minimizar-se as interações eletrostáticas e elásticas. Os níveis profundos podem teoricamente apresentar, portanto, várias configurações correspondentes aos diversos mínimos de sua energia total.

Da discussão anterior depreende-se que a clara compreensão dos níveis profundos permanece como um obstáculo não apenas experimental, bem como teórico. Muitos esforços urgem no sentido do entendimento dos segredos das impurezas profundas, em vista da demanda emergente de subsídios científicos para a indústria eletrônica.

Esta dissertação refere-se ao comportamento singular de um determinado nível profundo em medidas de transiente de capacitância (ver seções 1.4, 1.5 e 2.3). Antes, porém, de analisar-se os motivos que resultaram neste trabalho, é conveniente detalhar certos aspectos do conhecimento

contemporâneo sobre os estados profundos de modo a vislumbrar-se e discutir-se o contexto no qual ele se insere.

## 1.2 Níveis Profundos como Vários Estados de Carga de um Defeito

Outro aspecto que enriquece a diversidade física do problema assenta-se no fato de que um mesmo defeito pode gerar vários níveis profundos associados aos seus diferentes estados de carga. Para uma dada energia de Fermi  $E_F$ , a razão entre o número de defeitos em um estado de carga  $(q-1)$  e em um estado de carga consecutivo  $(q)$  é dada, no equilíbrio, pela relação (Shockley e Last, 1957)

$$\frac{N_{(q-1)}}{N_{(q)}} = \frac{g_{(q)}}{g_{(q-1)}} \exp\left[\frac{E_F - E_{(q-1,q)}}{kT}\right] \quad \text{Eq.1-2}$$

onde os fatores  $g_{(q)}$  e  $g_{(q-1)}$  são os fatores de degenerescência dos estados.

Nas situações em que o equilíbrio faz-se pela manutenção de temperatura e pressão constantes, interpreta-se  $E_{(q-1,q)}$  como a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^{(q-1,q)}$ ) do sistema termodinâmico devido a adição de um elétron ao defeito. Ou seja,  $\Delta G^{(q-1,q)}$  se configura como um potencial químico padrão para o processo de ionização (Van Vechten e Thurmond, 1976).

Aplicando-se a definição termodinâmica usual para a energia livre de Gibbs,

$$\Delta G^{(q-1,q)} = \Delta H^{(q-1,q)} - T\Delta S^{(q-1,q)*} \quad \text{Eq.1-3}$$

em (1-2), obtém-se

---

\*  $\Delta G^{(q-1,q)}$  é convencionado como positivo.

$$\frac{N_{(q-1)}}{N_{(q)}} = \exp\left[\frac{\Delta S^{(q-1,q)}}{k}\right] \exp\left[\frac{E_F - \Delta H^{(q-1,q)}}{kT}\right], \quad \text{Eq.1-4}$$

onde considerou-se o caso não degenerado.

O termo entrópico em (1-4) advém da variação, estimulada pela ionização  $(q-1, q)$ , do número de fônons populando um determinado nível de vibração, o que é consequência do acoplamento elétron-fônon fora da aproximação linear.

O termo entálpico em (1-4) adquire um contexto de nível de ocupação, pois é a sua diferença relativamente ao nível da energia de Fermi que determina a prevalência de um determinado estado de carga (em outras palavras, o número de portadores ligados) em um certo defeito.

Inicialmente será considerado um certo defeito profundo no estado de carga  $(q)$ , ou seja,  $E_F < \Delta H^{(q-1,q)}$  em (1-4). Fazendo-se repentinamente o nível de Fermi muito maior que  $\Delta H^{(q-1,q)*}$ , o defeito tenderá a capturar elétrons, de modo a apresentar-se preferencialmente no estado de carga  $(q-1)$ , assim que estabelecido o equilíbrio. Isso far-se-á, quando termicamente ativado, a uma taxa de captura que depende fundamentalmente de sua secção de captura  $(\sigma_n)$ :

$$c_n = \sigma_n \langle v_n^{th} \rangle n, \quad \text{Eq.1-5}$$

sendo  $n$  a concentração de elétrons livres e  $\langle v_n^{th} \rangle$  a velocidade térmica média desses portadores de carga, dada por

$$\langle v_n^{th} \rangle \approx \sqrt{\langle v_n^{th} \rangle^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m_e^*}} \quad \text{Eq.1-6}$$

---

\* Uma maneira de como é possível manipular-se o nível de Fermi em determinada região do semiconductor é descrita na secção 1-4.

e  $m_e^*$  a sua massa efetiva.

Simetricamente, para buracos valem expressões análogas a (1-5) e (1-6), onde somente troca-se o índice n pelo p e utiliza-se a massa efetiva desses portadores de carga.

A seção de captura é uma grandeza intrínseca de um determinado defeito profundo, servindo como um dos parâmetros que o caracterizam macroscopicamente.

Já quando  $E_F$  retorna ao valor inicial ( $E_F < \Delta H^{(q-1,q)}$  em (1-4)) , o estado de carga preferencial para o equilíbrio termodinâmico é (q). Desta forma os defeitos que se encontram providos de um portador, estado (q-1), procuram emití-lo assim que possuam energia suficiente para vencer a barreira  $E_c - \Delta G^{(q-1,q)}$ , onde  $E_c$  é a energia do mínimo da banda de condução. Caso esta demanda energética seja suprida pela absorção de fônons (excitação térmica), a taxa de emissão é proporcional ao fator de Boltzmann:

$$e_n = A_n(T) \exp\left[-(E_c - \Delta G^{(q-1,q)})/kT\right], \quad \text{Eq. 1-7}$$

onde  $e_n$  é a taxa de emissão para elétrons e  $A_n(T)$  um fator que é propriedade particular do defeito. Sua determinação faz-se aplicando o princípio do balanço detalhado para o equilíbrio, no qual as taxas de emissão e captura são iguais (Miller et al., 1977),

$$e_n f = c_n (1 - f), \quad \text{Eq.1-8}$$

sendo  $f$  a probabilidade de ocupação do estado. Assim, de (1-4) obtém-se:

$$\frac{c_n}{e_n} = \frac{f}{(1-f)} = \frac{g_{(q)}}{g_{(q-1)}} \exp\left[\frac{E_F - \Delta G^{(q-1,q)}}{kT}\right] \quad \text{Eq.1-9}$$

Como  $n$  em (1-5) é explicitamente

$$n = N_c \exp\left[-(E_c - E_F)/kT\right] \quad \text{Eq.1-10}$$

com  $N_c$ , a densidade efetiva de estados nos limites da banda de condução, expressa por

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad \text{Eq.1-11}$$

substituindo-se as taxas de captura (1-5) e emissão (1-7) em (1-9), determina-se o coeficiente  $A_n(T)$ . Segue, desta maneira, a relação familiar para a taxa de emissão térmica de um estado profundo:

$$e_n = \sigma_n \langle v_n^{\text{th}} \rangle N_c \frac{g_{(q)}}{g_{(q-1)}} \exp\left[-(E_c - \Delta G^{(q-1,q)})/kT\right]. \quad \text{Eq.1-12}$$

A variação da energia livre de Gibbs quando da captura de um elétron foi arbitrada positiva. Logo, para a emissão,  $\Delta G^{(q,q-1)} < 0$ . Estabelecendo-se a origem das energias como o mínimo da banda de condução, ou seja,  $E_c = 0$  e empregando-se novamente a equação (1-3), a expressão (1-12) para o caso não degenerado fica:



$$e_n = \sigma_n \chi_n \langle v_n^{th} \rangle N_c \exp[-\Delta H^{(q,q-1)}/kT], \quad \text{Eq.1-13}$$

onde o termo entrópico é

$$\chi_n = \exp\left(\frac{\Delta S^{(q,q-1)}}{k}\right). \quad \text{Eq.1-14}$$

$\sigma_n \chi_n$  em (1-13) é muitas vezes referido como pré-fator de um determinado nível profundo.

Relações semelhantes a (1-11), (1-12), (1-13) e (1-14) são válidas para a emissão de buracos, com o subscrito  $n$  substituído por  $p$ ,  $E_c$  trocado por  $E_v$  (energia do máximo da banda de valência),  $N_c$  por  $N_v$  (densidade efetiva de estados na região do máximo da banda de valência) e  $\Delta G$  interpretado como a variação da energia livre de Gibbs quando da captura ou emissão de um buraco.

Através de um gráfico de Arrhenius ( $\ln[e_n(T)/T^2]$  versus  $1/T$ ), as técnicas experimentais que medem taxas de emissão termicamente ativadas podem permitir a obtenção da entalpia de ativação  $\Delta H$  (ou, genericamente, energia de ativação  $E_T$ ) dos estados de carga gerados por um defeito. Há uma mudança terminológica para  $\Delta H$  no contexto da equação (1-13), pois em (1-4) falava-se em nível de ocupação. Segundo Baraff (1979), a energia de ativação reflete a dependência exponencial das taxas de transição com o inverso da temperatura. Entretanto, o nível de ocupação é o limite energético que marca prevalência de um entre dois estados de carga, conforme a sua posição em relação ao nível de Fermi. A distinção faz-se necessária pois nos casos em que o acoplamento elétron-fônon é grande, medidas óticas do nível de ocupação podem diferir de  $\Delta H$  em (1-13), gerando ambigüidades. Discutir-se-á mais pormenorizadamente esse problema na seqüência.

Relacionando-se a entalpia de ativação com os limites das bandas de condução, para níveis situados na parte superior da banda proibida ( $E_c - \Delta H^{(q-1,q)}$ ), ou de valência, para níveis na metade inferior ( $E_v + \Delta H^{(q,q-1)}$ ), podemos caracterizar energicamente cada transição de carga de um defeito profundo. Em verdade, a notação anterior está ligada a transferência de um elétron do sítio defeituoso para o contínuo ligado à banda de condução, ou de um buraco para o da banda de valência. A figura (1-2) ilustra essa caracterização para o caso de manganês intersticial em silício (Czputa et al., 1983).

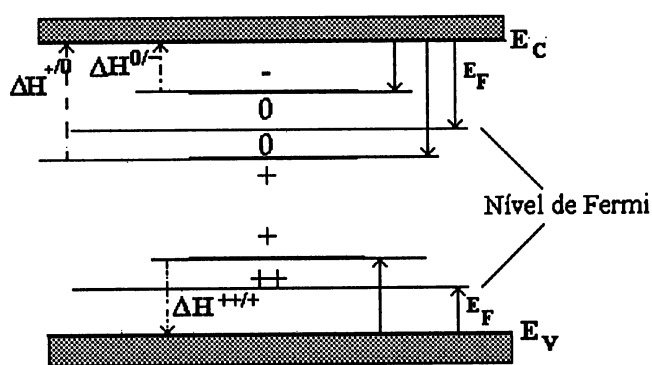


Figura 1-2. Níveis profundos gerados pelos estados de carga do manganês intersticial em silício, segundo Czputa (1983).

Pode-se afirmar, ignorando-se os fatores devidos à degenerescências e entropias, que o nível de Fermi a meia distância entre os estados receptor ( $Mn^{(-/0)}$ ) e doador ( $Mn^{(0/+)}$ ) adjacentes\* [figura (1-2)], representa a impureza com carga preferencial neutra. Todavia, se o nível de Fermi atravessa o estado  $Mn^{(+/++)}$  em direção a banda de valência, como verifica-se na figura (1-2), a carga duplamente positiva é a dominante.

Na descrição anterior, admite-se implicitamente que as entalpias de ativação são iguais aos níveis de ocupação de um determinado estado de carga. Entretanto isso só é correto para transições entre configurações do defeito totalmente relaxadas.

\* Uma definição rigorosa para estados receptores e doadores é dada na seção 1.3.

Para as situações nas quais o acoplamento elétron-fônon é suficientemente forte, a alteração na distribuição de carga do sítio defeituoso precipita um acomodamento elástico dos átomos da rede ao seu redor. Tal fenômeno de relaxação é mais dramaticamente demonstrado quando se comparam transições de carga opticamente induzidas com as de natureza térmica: o processo de excitação do defeito pela absorção de fótons é muitas ordens de magnitude mais rápido que qualquer reordenação elástica dos átomos da rede; já na excitação térmica (via fônons) os dois processos temporalmente se equivalem. Uma maneira elegante e simplificada de visualizarmos os fenômenos que correlacionam a mudança do estado de carga de um defeito profundo e a relaxação da rede cristalina é empregando-se os chamados diagramas de *coordenadas configuracionais*. Neste esquema as posições dos núcleos que cercam um determinado defeito refletem um mínimo da energia de interação internuclear e da interação núcleo-defeito. Caso um dos íons próximos afaste-se desta posição de equilíbrio, forças repulsivas irão atuar contrariamente ao seu movimento de modo a restaurar-lhe a localização original. Diz-se que os núcleos oscilam em torno de uma posição de equilíbrio. Para pequenos deslocamentos, a energia potencial do sistema varia quadraticamente com a magnitude do movimento, produzindo uma curva energética parabólica. As propriedades do sistema são, portanto, as do oscilador harmônico simples com autovalores vibracionais iguais a  $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ . Assim, cada estado quântico é representado por uma parábola expandida em torno da coordenada configuracional associada as posições de equilíbrio dos átomos. A figura (1-3) é um exemplo de diagrama configuracional de um defeito representando o seu estado fundamental e o primeiro estado excitado. Note que nesse caso não é considerado a ionização do sítio, mas apenas uma transição entre duas distribuições eletrônicas ( a carga não se altera).

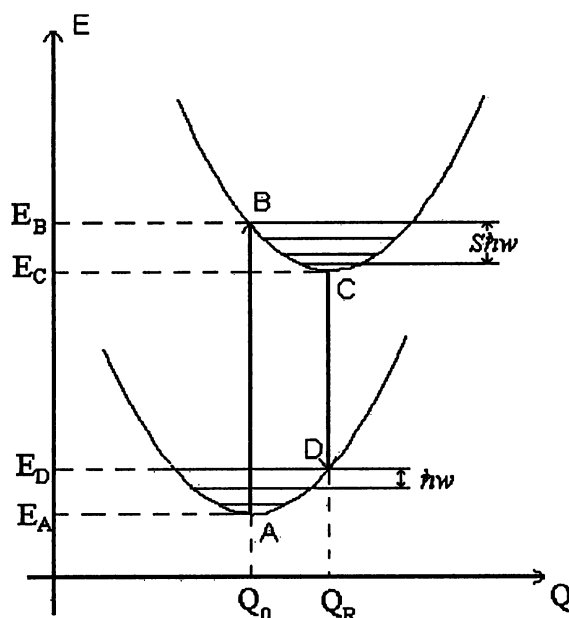


Figura (1-3). Diagrama configuracional, construído segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, para uma transição entre o estado eletrônico fundamental e o excitado de um defeito. É claro o papel da mudança de configuração na produção do chamado desvio de Stokes.

A idéia física subjacente à construção de tais diagramas surge da aproximação adiabática ou aproximação de Born-Oppenheimer (Born e Oppenheimer, 1927; Adler, 1982): como a velocidade dos elétrons em um sólido é muito maior que a velocidade dos átomos da rede cristalina, podemos analisar o movimento nuclear e eletrônico separadamente (Aschcroft, 1976, pp 425-426; Ziman, 1972). Por conseguinte, os auto-estados dos elétrons, reagindo instantaneamente a excitações externas, fornecem o potencial sob o qual os núcleos se deslocam. Em verdade, considera-se que esses estados são afetados muito lentamente pelo movimento nuclear. Essa é, justamente, a origem do termo adiabática.

Quando o defeito absorve luz, os seus elétrons transitam para um estado energético mais elevado (representado pela parábola ao alto da figura (1-3)) alterando sua interação com o meio subjacente. Conseqüentemente, após um razoável intervalo de tempo, os núcleos irão mover-se, segundo o

novo potencial, até outra posição de equilíbrio ( o que corresponde a uma diferente coordenada configuracional).

Consideremos a seqüência de fenômenos que envolvem uma absorção ou emissão fotônicas. Segundo o princípio de Franck-Condom, a absorção de luz é mais provável entre os níveis próximos ao mínimo do estado fundamental  $Q_0$  (ponto A na figura (1-3)) e os níveis tem suas funções de onda concentradas na região do ponto de retorno clássico do estado excitado (ponto B em Fig. (1-3)) , conservando-se a configuração. Evidentemente, somente fótons com energia  $E_A - E_B$  são passíveis de provocarem tais excitações. Encontrando-se o sistema no ponto B, estará com energia excedente de  $E_B - E_C$  relativamente a nova posição de equilíbrio C. Os núcleos movem-se, então, para a configuração  $Q_R$ , com a conseqüente perda do excedente energético sob a forma de relaxação não radiativa (emissão de fônons). Do ponto C o sistema pode retornar ao estado fundamental, emitindo um fóton (luminescência) de energia  $E_C - E_D$ , à configuração constante, até o ponto D. Em seguida, com uma nova emissão de fônons, o sistema despoja-se da energia  $E_D - E_A$  com a volta dos núcleos à configuração original (ponto A, coordenada  $Q$ ).

É evidente do ciclo acima descrito que a perda de energia na forma de calor ( $\Delta E = 2S\hbar\omega$ , onde S é o fator de Huang-Rhys e mede o número de fônons envolvidos no acoplamento elétron-fônon) gera uma diferença entre as energias de absorção e emissão conhecido como desvio de Stokes. Há casos em que as parábolas estão de tal maneira próximas que é possível a transição direta entre o nível mais baixo de um estado para o seu correspondente de outro estado. O resultado é uma transição eletrônica sem a produção de fônons ( $E_{sf}$ ), cujos espectros de absorção e emissão centram-se em um comprimento de onda bem definido.

Já a larga distribuição para energias de absorção e emissão observadas em relação a uma transição sem fônons ( $E_{sf}$ ) são explicadas no esquema da figura (1-3) pelas vibrações da rede que afastam levemente o sistema de seus pontos de equilíbrio. Se aproximarmos o estado excitado em B como uma linha reta bastante inclinada, as flutuações energéticas em torno de A levarão

a pontos afastados de B, ocasionando uma curva de absorção na forma Gaussiana em torno da energia de transição mais provável  $E_B - E_A$ . Da mesma forma, a curva de emissão será igualmente Gaussiana, mas com largura a meia altura diferente pois é diferente a frequência característica do repouso para o estado excitado. Com o aumento da temperatura, novos níveis de vibração são populados, incrementando-se a largura a meia altura das distribuições de emissão e absorção que se mantêm normais. Por fim, as energias médias de transição, que correspondem ao centro das Gaussianas, dependem da superposição das funções de onda vibracionais no estado inicial e final (Stoneham, 1975, Bourgain e Lanoo, 1983).

É tão somente para acoplamentos lineares entre elétrons e fônons que os estados eletrônicos apresentam a forma parabólica característica da figura (1-3) (Feichtinger, 1991). Para além dessa aproximação, poderá haver transformações nas constantes elásticas que regem as forças interatômicas quando de uma excitação, levando-se a um desvio nas energias médias de transição com a temperatura (induzindo, então, mudanças nas entalpias e entropias no caso de ionização) e a falta de simetria nas distribuições das bandas de absorção e emissão.

A visão acima descrita produz resultados surpreendentes ao vincular desvios energéticos, formas de linhas e extensões espaciais de funções de onda a interações elétron-fônon, dentro, é óbvio, dos limites de acoplamentos lineares.

É igualmente possível aplicarmos os diagramas configuracionais para os casos em que a absorção de luz causa a ionização do defeito. A única diferença com relação aos fenômenos anteriormente discutidos repousa no fato de que ou o estado inicial ou o estado final não se encontra localizado nas imediações do sítio defeituoso. Na ocorrência de um desvio do tipo de Frank-Condon, as posições de equilíbrio para os átomos da rede na região do defeito podem variar com o estado de carga deste, como é explicitado na figura (1-4). Nesta representamos as curvas  $E(q-1, Q)$ ,  $E(q, Q)$  e  $E(q, Q) - E_g$  da energia total do sistema como funções do estado de carga do defeito e da coordenada configuracional.  $E_g$  é a energia de criação de um par elétron-

buraco, isto é, a banda proibida fundamental do semiconductor em questão, que é independente de  $Q$ . Esta energia foi introduzida a fim de se correlacionar o esquema da figura (1-4) com o tradicional diagrama energético para as bandas de condução e valência (da forma das figuras 1-1 e 1-2), onde são representados níveis de ocupação. Considerou-se como origem para  $Q$  a posição de equilíbrio do defeito com carga ( $q$ ), correspondente à configuração sem distorções na rede. Entretanto, ao capturar um elétron da banda de condução, o defeito induz um rearranjo dos átomos, gerando um novo mínimo energético, expandido a partir da coordenada configuracional  $Q_R$  (o ponto  $E(q-1, Q_R)$  na figura 1-4). Nesta representação a entalpia de ativação é dada por  $\Delta H = E(q, 0) - E(q-1, Q_R)$ . A altura  $E_B$  representa a barreira de energia a ser vencida termicamente para a captura de um elétron. Vê-se, portanto, que na ocorrência de relaxação da rede cristalina, as seções de captura térmicas presentes nas equações (1-5) e (1-13) tornam-se dependentes da temperatura (e.g., Bourgoin e Lanoo, 1983). Essa dependência é exponencial ( $\sigma_n \approx \exp(E_B/kT)$ ) para o limite de altas temperaturas, resultando num valor superestimado para a entalpia de ativação, medida a partir da relação (1-13) (gráfico de Arrhenius, como já foi mencionado). Em tal situação, é necessário conhecer-se primeiramente  $E_B$ , através da determinação da variação da taxa de captura com a temperatura, para, em seguida, subtraí-lo do coeficiente da reta em (1-13), obtendo-se, finalmente, o real valor de  $\Delta H$ .





$$\Delta E_{calc} < \Delta H < \Delta E_{ot}. \quad \text{Eq.1-16}$$

Já foi mencionado que a variação da energia livre de Gibbs sob a ionização de um defeito configura-se como um potencial químico padrão para esse processo. Logo,  $\Delta G$  é igual ao aumento da energia interna do sistema com o aumento do número de portadores de carga ( $N$ ) no defeito a entropia e volume constantes e ao incremento da energia livre de Gibbs com o incremento de  $N$  a pressão e temperatura constantes ( Van Vechten e Thurmond, 1976):

$$(\Delta G^{(q-1/q)})_{P,T} \equiv \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} \equiv \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P}.$$

onde  $E$  é a energia interna e  $V$  o volume. A transição óptica é isovolumétrica pelo princípio de Frank-Condom, e isoentrópica, se não houver envolvimento de fônons, a uma mudança da energia interna do sistema. Desta forma conclui-se que  $\Delta E_{ot}^{(q-1,q)} = \left. \partial E / \partial N \right|_{S,V}$  e que, a baixas temperaturas,  $(\Delta H^{(q-1,q)})_{P,T} \approx (\Delta E_{ot}^{(q-1,q)})_{S,V}$ . Esse resultado é auferido ao analisarmos a expressão (1-14) no limite de baixas temperaturas: a população de níveis vibrônicos é pequena para valores energéticos elevados de  $E(q,0)$  (figura 1-4), diminuindo a probabilidade de que transições do tipo de Frank-Condom ocorram muito afastadas do ponto de mínimo da parábola, ou seja,  $d_{FC} \rightarrow 0$  na Eq. 1-4.

### 1.3 Os Sistemas com 'U-negativo'

Na grande maioria dos defeitos que podem apresentar vários estados de carga, o nível receptor encontra-se acima do doador na escala energética (ver figura 1-2). Entenda-se nível receptor (A) como representando a posição da energia de Fermi ( $E_F$ ) acima da qual o defeito é negativamente carregado e nível doador (D) como definindo a posição de  $E_F$  para transições entre os estados neutro e positivamente carregado (Watkins, 1984). Assim, a hierarquia

acima reflete tão somente a interação eletrostática entre os portadores de carga que se ligam ao defeito: a energia de ligação\* do primeiro elétron capturado (doador) deve ser maior que a do segundo (receptor), pois sobre este atua a repulsão coulombiana daquele. Tal energia eletrostática adicional é conhecida como  $U$ , sendo a responsável pela separação entre o primeiro nível receptor e primeiro doador na figura 1-2.  $U$  é freqüentemente chamado de "*energia de correlação*" e foi inicialmente introduzida no tratamento da condutividade de semicondutores com banda estreita por Hubbard em 1963. Quando o estado receptor situa-se acima do doador, diz-se que o defeito apresenta um comportamento de " $U$  positivo".

Entretanto, a presença do segundo elétron no sítio pode induzir uma acomodação elástica da rede suficientemente forte para que o ganho energético devido à interação  $e^- - e^-$  seja de longe compensado pela diminuição das tensões elásticas. Neste caso, o estado de carga intermediário correspondente ao defeito ocupado por apenas um portador é metaestável: ao primeiro elétron capturado ou emitido segue-se imediatamente o segundo. Conseqüentemente, os níveis doador e receptor aparecem em ordem invertida, caracterizando o comportamento chamado de " $U$  negativo" imaginado por Anderson (1975) para explicar as propriedades de vidros calcogênicos dopados. A diferença entre os níveis de ocupação é, então

$$U = E^{(q-1,q)} - E^{(q,q+1)} < 0. \quad \text{Eq.1-17}$$

Como já foi dito,  $q$  nunca representará um estado de carga intermediário dominante, ao contrário do que é observado para o estado neutro da ordenação " $U$  positivo" descrita na figura 1-2. O entendimento do fenômeno é mais fácil se adicionarmos a  $U$  a energia de relaxação elástica da rede no contexto dos diagramas configuracionais (Figura 1-4):

---

\* Energia de ligação ou entalpia de ativação.

$$U = U_0 + \Delta E_R, \quad \text{Eq.1-18}$$

onde  $U_0 = E_0^{(q-1,q)} - E_0^{(q,q+1)}$  é a energia de correlação calculada para uma configurações sem distorções ( $Q = 0$ ) e originária unicamente da repulsão eletrostática entre os elétrons. A contribuição de relaxações elásticas é dada por  $\Delta E_R = E_0^{(q-1,q)} - E_0^{(q,q+1)}$ . Nas situações em que  $\Delta E_R < 0$  e  $|\Delta E_R| > |U_0|$  caracteriza-se o comportamento de "U negativo".  $\Delta E_R$  está comumente associado a distorções do tipo de Jahn-Teller, produzidas pela degenerescência dos orbitais eletrônicos associados ao sítio defeituoso quando parcialmente ocupados, como ocorre para a vacância em silício (caso clássico de sistema de "U negativo") (Baraff et al., 1979, 1980; Watkins e Troxell, 1980). Outro exemplo de sistema com "U negativo" é o boro intersticial em silício (Harris et al, 1982).

#### 1.4 A Técnica de "DLTS"

Medidas de condutividade e efeito Hall foram os primeiros métodos experimentais usados para estudar as propriedades elétricas dos semicondutores, sendo particularmente úteis para o estudo dos estados rasos. Quando aplicados à análise dos estados profundos, entretanto, esses métodos são problemáticos: o comportamento dos níveis profundos só é evidente para materiais com alta resistividade (baixa concentração de dopantes rasos). Todavia é muito difícil baixar-se a concentração de dopantes rasos a níveis substancialmente menores que a dos estados profundos presentes no semicondutor, o que inviabiliza os experimentos.

O desenvolvimento das chamadas técnicas de junção eliminou a necessidade de materiais com alta resistividade. Tal método foi primeiramente reportado por Willians (1966), mas foi a partir de um grande número de trabalhos independentes desenvolvidos por Sah e colaboradores (Sah et al, 1976; Sah et al, 1972; para revisão ver, Sah, 1976, 1977a, 1976b) que se estabeleceu uma família de técnicas de junções. Finalmente, aperfeiçoou-se tais métodos de maneira que a detecção da energia de ativação é feita através

de picos em um espectro contínuo: é a conhecida espectroscopia de transientes para níveis profundos, ou simplesmente, "DLTS" (do inglês "Deep Level Transient Spectroscopy") (Lang, 1974; Miller et al, 1977; Grimmeiss, 1977).

O procedimento experimental em que se baseia a "DLTS" está ligado a um controle dos processos de preenchimento e emissão dos estados profundos pela manipulação do nível de Fermi em junções p-n abruptas ou em barreiras metal-semicondutor (junção Schottky). A análise a seguir far-se-á para o caso de junções metal-semicondutor tipo-n, aplicando-se o modelo simplificado de Schottky (1938) para essa modalidade de contatos. Um estudo aprofundado das diversas teorias para junções e da física subjacente a tais dispositivos pode ser encontrado em diversas referências ( ver, por exemplo, Alven, 1980; Rhoderick, 1976; Sze, 1981). Para uma visão mais completa da técnica de "DLTS" ver Lang, 1974; Miller et al, 1977 e Grimmeiss, 1977.

Considere um metal e um semicondutor tipo-n cujas funções trabalho são  $\phi_m$  e  $\phi_s$ , respectivamente, de modo que  $\phi_m > \phi_s$ . Assim, o nível de Fermi do semicondutor é mais elevado que o do metal (figura 1-5a). Quando esses dois materiais são postos em contato, os elétrons do semicondutor situados nas imediações da superfície de junção migram para o metal até que se estabeleça o equilíbrio ( pela "nivelção" da energia de Fermi em ambos os constituintes). Como a concentração de doadores rasos (os responsáveis pela presença de portadores livres no semicondutor) é muito menor que a concentração de elétrons no metal, as impurezas não compensadas ocupam uma região apreciável do semicondutor, gerando um potencial que deforma (para baixo) as bandas\*, conhecido como barreira Schottky . Essa é a região espacialmente carregada ou zona de depleção, de comprimento  $W$  medido a partir da interface metal-semicondutor (figura 1-5b). Para uma distribuição homogênea de impurezas rasas, o crescimento do campo no interior do semicondutor é linear o que resulta em curvamento parabólico das bandas. A junção da figura 1-5b é também chamada de diodo Schottky, pois apresenta propriedades retificadoras de corrente.

---

\* Esse curvamento das bandas reflete a diferença entre a energia potencial de um elétron situado na superfície de contato e outro localizado no interior do semicondutor.

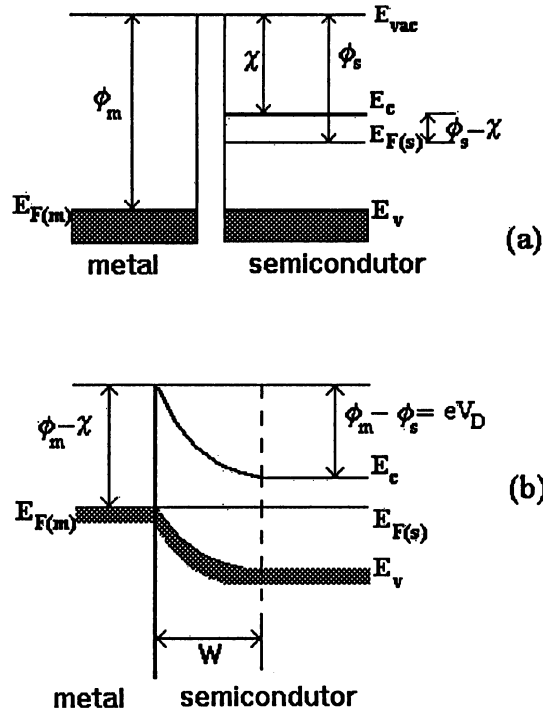


Figura (1-5). a) Diagrama de bandas para um metal e semiconductor tipo-n antes do contato.  $\phi_m$  e  $\phi_s$  são as funções trabalho do metal e semiconductor, respectivamente, sendo  $\phi_m > \phi_s$ .  $\chi$  é a afinidade eletrônica do semiconductor e  $E_{F(s)}$  seu nível de Fermi. O nível de Fermi do metal é  $E_{F(m)}$ . As áreas sombreadas representam estados eletrônicos ocupados.

b) Versão simplificada da junção metal-semiconductor mostrada na figura (a), em equilíbrio, com os espaçamento entre os materiais reduzido a zero.

A aplicação de um potencial externo manifesta-se quase que totalmente sobre a zona de depleção da junção, aumentando-a (*potencial reverso*)\* ou diminuindo-a (*potencial direto*)\*\* com reflexo imediato sobre a curvatura das bandas (essa acomodação é da ordem do tempo de resposta para os elétrons livres na rede do semiconductor, e pode, portanto, ser considerada instantânea).

O comprimento da região espacialmente carregada é dado por

$$W = \left[ \frac{2\epsilon(V_D - V)}{eN} \right]^{1/2}, \quad \text{Eq.1-19}$$

\* Positivas para o caso considerado (contato metal-semiconductor tipo-n).

\*\* Negativas para o caso considerado.

sendo  $V_D$  potencial de contato (ou potencial de difusão),  $V$  o potencial externo aplicado (negativo para tensão reversa) e  $N$  a densidade efetiva de dopagem (concentração de níveis rasos compensada por qualquer nível profundo existente, ou  $N = N_D - n(t)$  onde  $n(t)$  é a densidade de elétrons ligados a armadilha profunda).

Como a posição da energia de Fermi está irremediavelmente ligada a posição das bandas de condução e valência no interior do semiconductor (onde estas permanecem "retas"), a variação da curvatura da banda pela aplicação de um potencial externo permite o controle de  $E_F$  em relação a  $E_C$  no interior da zona de depleção. Na eventualidade do semiconductor apresentar um estado profundo com energia de ativação ( $\Delta H$ ), pode-se gerar pulsos de preenchimento (quando  $E_F > \Delta H$ ) ou relaxação (quando  $E_F < \Delta H$ ) desse defeito na região espacialmente carregada, pela aplicação, respectivamente, de potenciais diretos ou reversos. As características do nível profundo são então reveladas pelas alterações que seu preenchimento ou esvaziamento produzem em alguma propriedade elétrica na barreira Schottky. Em "DLTS" a propriedade em questão é a capacitância da junção. No exemplo da figura 1-6, considerou-se um semiconductor tipo-n possuidor de um único estado profundo comportando-se como doador.

Em boa aproximação (ver Rhoderick, 1978, pp 127-159 ), a região espacialmente carregada atua como um capacitor de placas paralelas, cuja capacitância é dada pela relação:

$$C = \frac{\epsilon A}{W}, \quad \text{Eq.1-20}$$

onde  $A$  é a área do contato Schottky.

Substituindo-se Eq.1-19 em Eq.1-20, obtém-se:

$$C = \left[ \frac{e \epsilon N A^2}{2(V_D - V)} \right]^{1/2}. \quad \text{Eq.1-21}$$

Conseqüentemente, o potencial reverso aumenta o comprimento da zona de depleção, diminuindo a capacitância da junção. A equação 1-21 é base para as medidas de capacitância-voltagem (C-V). Para materiais com dopagem uniforme, a inclinação do gráfico  $1/C^2$  contra  $V$  fornece a densidade de dopagem  $N$  e o ponto em que  $V = 0$  o potencial de difusão  $V_D$ .

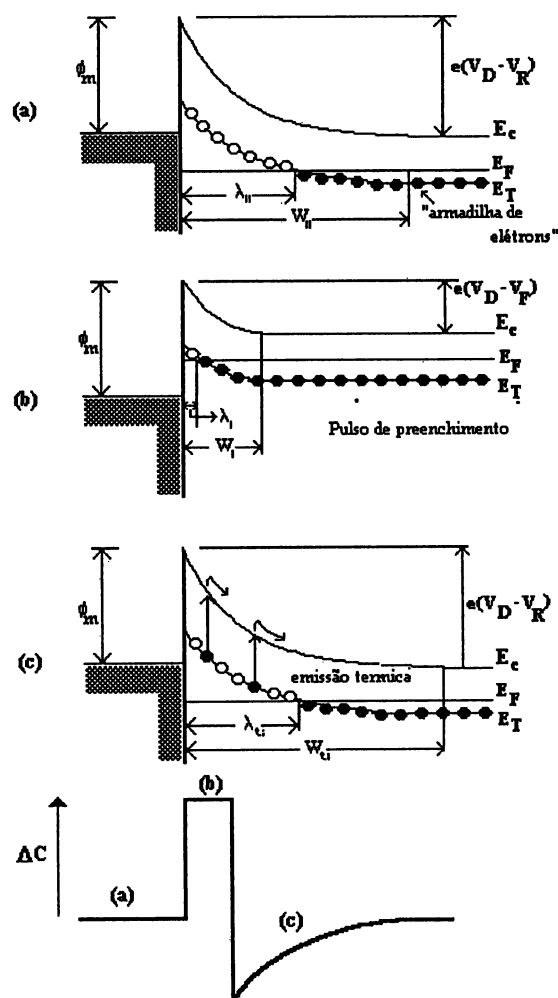


Figura (1-6). Esquema para uma seqüência de medidas de "DLTS" em um junção metal-semicondutor tipo-n, contendo um nível profundo doador com energia de ativação  $E_T$ . a) barreira sob potencial reverso; b) período de pulso (potencial direto); c) emissão térmica (transiente de capacitância).

A seqüência de uma medida de "DLTS" é ilustrada nas figuras 1-6a,b,c. A junção inicialmente submetida ao potencial reverso  $V_R$  (figura 1-6a), aplica-se um pulso de potencial direto  $V_F$  (figura 1-6b) que eleva sua capacitância. É

neste período, dito de preenchimento, que os estados profundos capturam elétrons. Ao findar desse pulso, retorna-se ao potencial original  $V_R$  (período de relaxação). Todavia, a capacitância do contato não cai aos valores iniciais, mas sim menores (ver figura 1-6). Isto porque alguns níveis profundos permanecem com seus portadores de carga capturados, mesmo estando acima do nível de Fermi, devido à lentidão do processo de emissão térmica, determinado por sua taxa de emissão, dada pela equação 1-13. Assim, o comprimento da zona de depleção imediatamente após o tempo de pulso é maior (há menor densidade de portadores livres para compensar os íons rasos). Com o transcorrer do período de relaxação, entretanto, a emissão dos elétrons ligados aos centros profundos reestabelece a capacitância aos patamares originais. É o transiente de capacitância (figura 1-6).

A "DLTS" é uma técnica que mede justamente a evolução desse transiente ( $\Delta C(t)$ ). O método mais difundido de análise do transiente é o de "lock-in", onde se correlaciona  $\Delta C(t)$  com uma função periódica. Especificamente nos dados analisados pelo presente trabalho, a função periódica de correlação utilizada foi a onda quadrada (figura 1-7), com período ( $1/f_m$ ) igual ao intervalo entre dois pulsos consecutivos. O resultado desta correlação é uma função da temperatura, com a forma

$$F(T) = \int_0^{1/2f_m} \Delta C(t) dt - \int_{1/2f_m}^{1/f_m} \Delta C(t) dt . \quad \text{Eq.1-22}$$

Sendo o transiente proporcional a uma exponencial decrescente com a taxa de emissão,  $\Delta C(t) \propto \exp(-e_n t)$ , lei que é usualmente observada para a maioria dos defeitos profundos (ver discussão na secção 1-5),  $F(T)$  torna-se

$$F(T) = \frac{\kappa}{f_m} \frac{1}{x} [1 + \exp(-x) - 2 \exp(-x/2)], \quad \text{Eq.1-23}$$



onde  $\kappa$  é uma constante e  $x = e_n(T)/f_m$ . A função 1-23 apresenta um máximo, obtido resolvendo-se numericamente a equação:

$$\frac{dF}{dx} = 0, \quad \text{Eq.1-24}$$

o que resulta

$$x^{máx} = \frac{e_n(T^{máx})}{f_m} = 2,51, \quad \text{Eq.1-25}$$

para o caso da específico da correlação acima. Quando se utiliza outras funções periódicas, como, por exemplo, a senóide, o valor em (1-25) muda para 2,36.

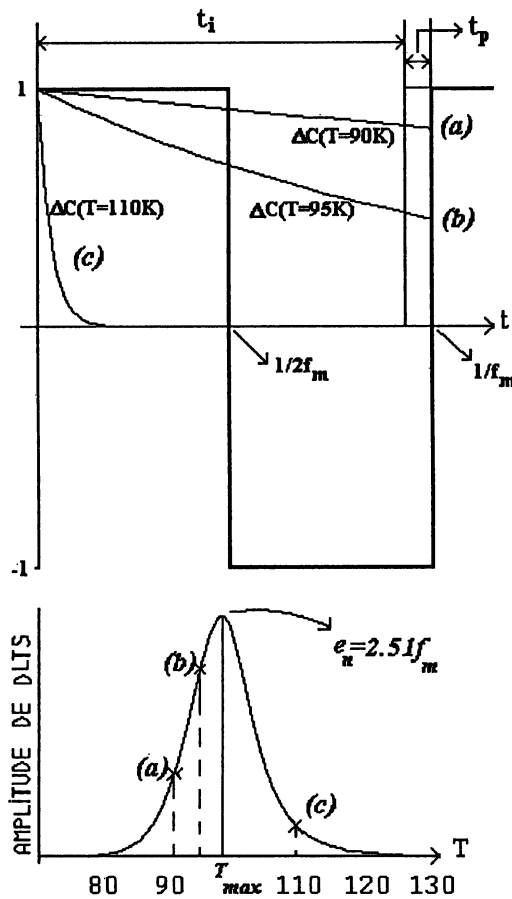


Figura (1-7). Ilustração do sistema de correlação "lock-in" para o caso de onda quadrada.

Depreende-se da figura (1-7) que o comprimento temporal do pulso ( $t_p$ ) e a duração do período de relaxação ( $t_i$ ), são relacionados com a frequência de medida por

$$t_i = \frac{1}{f_m} - t_p^* . \quad \text{Eq.1-26}$$

Os pulsos de preenchimento são repetidamente aplicados concomitantemente ao aumento da temperatura a uma taxa constante. Sendo a taxa de emissão do nível profundo termicamente ativada (equação 1-13), a constante de tempo do transiente varia com a temperatura. Assim, em  $T^{máx}$  teremos um pico de amplitude da linha de "DLTS" característico de um determinado nível profundo, cuja taxa de emissão é conhecida pela relação 1-25. Variando-se a frequência de medida, o pico é deslocado para valores maiores ou menores de T, permitindo a construção do gráfico de Arrhenius:

$$\ln \left[ \frac{e_n}{T^2} \right] \text{ versus } \frac{1}{T} \quad (1-27).$$

A inclinação da reta (1-27), fornece a energia de ativação do nível profundo. O pré-fator referente a emissão na equação (1-13),  $\sigma_n \chi_n$ , pode ser estimado extrapolando-se o gráfico de Arrhenius para  $T = \infty$ , ou seja, determinando-se o ponto de intersecção ao eixo ordenado.

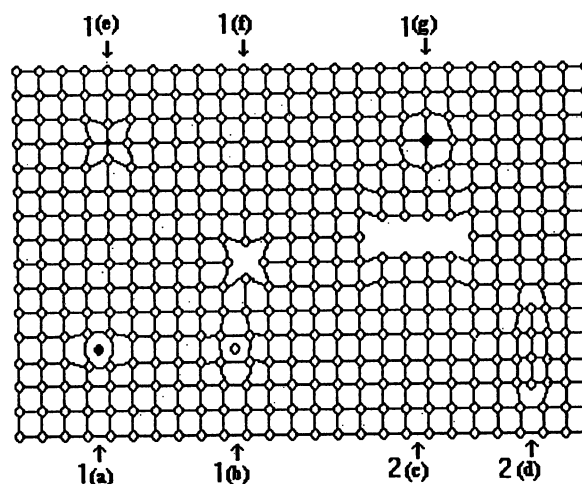
A técnica de "DLTS" permite, ainda, a avaliação direta da seção de captura ( $\sigma_n$ ) e da concentração ( $N_T$ ) de um defeito profundo. A compreensão de como é realizado esse tipo de medida a partir da amplitude da função (1-23) far-se-á através da análise da seção subsequente.

---

\* Rigorosamente há um erro nos limites de integração da equação 1-22, que deveriam estender-se apenas ao longo do período de relaxação e não durante todo o período de medida. Essa diferença é originária do próprio processo de medida. Mas, como sempre  $t_p \ll 1/f_m$ , este erro é negligenciável.

### 1.5 A Cinética de Captura e Emissão de um Nível Profundo e seu Reflexo sobre as Medidas de "DLTS"

Como já foi comentado, há uma grande variedade de imperfeições na estrutura periódica da rede cristalina capazes de suscitar estados profundos na banda proibida do semiconductor. Morfologicamente, tais defeitos classificam-se em dois grandes grupos (Pantelides, 1978): defeitos pontuais, com caráter localizado, formado basicamente por átomos isolados; e defeitos extensos, envolvendo linhas (discordâncias) ou planos (falhas de empilhamento) de átomos que, por isso, influenciam-se mutuamente. Na figura (1-8) vê-se exemplos de defeitos pontuais (1) e extensos (2). Um melhor detalhamento, inclusive com a caracterização dos diversos tipos de imperfeições presentes em uma rede cristalina, é abundante na literatura (ver, por exemplo, Aschcroft, 1976; Pantelides, 1978; Henderson, 1972).



Figura(1-8). Exemplos de defeitos pontuais (1) e extensos (2) em uma rede cristalina cúbica. 1(a)- átomo de impureza intersticial; 1(b)- auto-interstício; 1(e)- impureza substitucional tensionando a rede; 1(f)- vacância; 1(g)- impureza substitucional comprimindo a rede; 2(c)- pequeno "loop" de discordância formado pela aglomeração de vacâncias; 2(d)- discordância tipo cunha ("edge dislocation").

O aspecto geométrico do defeito que gera um estado profundo determina decisivamente a sua cinética de captura e emissão quando fora do equilíbrio descrito pela equação (1-8). Antes porém de se entrar propriamente no mérito dos modelos que tentam descrever esses processos, convém explicitar as aproximações utilizadas para a presente discussão.

Primeiramente, assume-se que o defeito presente na zona de depleção de uma barreira Schottky semelhante a da figura 1-6 atua como uma "armadilha" de portadores majoritários (elétrons, pois o semiconductor é tipo-n) na visão definida por Miller et al (1977): a taxa de emissão para elétrons ( $e_n$ ) é muito maior que a taxa para buracos ( $e_p$ ). Ainda, não se considera o caso da injeção de portadores minoritários e a densidade de buracos livres é negligenciada em todo o semiconductor. Quanto particularmente ao processo de captura, ignora-se o efeito da "captura lenta" na dita cauda de Debye. Uma análise profícua dessa problemática é feita por Pons (1984).

Como defeitos pontuais capturam e emitem elétrons de maneira independente, a sua cinética de captura e emissão é determinada apenas pelo princípio do balanço detalhado:

$$\frac{df(t)}{dt} = c_n[1 - f(t)] - e_n f(t), \quad \text{Eq.1-28}$$

onde  $f(t)$  é a fração de ocupação,  $c_n$  a taxa de captura dada pela fórmula (1-5) e  $e_n$  a taxa de emissão relacionada com  $\Delta H$  pela equação (1-13). Os efeitos da cinética representada por (1-28) na dependência do transiente de capacitância da barreira Schottky com o comprimento do tempo de pulso ( $t_p$ ) e relaxação ( $t_r$ ) são estudados a seguir.

Considere  $f_{eq}^{II}$  a fração de ocupação estacionária e  $\lambda_{II}$  a distância entre o contato metal-semiconductor e o ponto em que a energia de ativação da "armadilha" cruza o nível de Fermi para o potencial reverso. Sendo  $f_{eq}^I$  e  $\lambda_I$  as mesmas grandezas agora para o potencial direto, vê-se que os processos de captura e emissão induzidos experimentalmente acontecem necessariamente na região  $L = \lambda_{II} - \lambda_I$  do semiconductor.

Na circunstância em que a densidade de defeitos  $N_T$  é pequena quando comparada à densidade de dopagem  $N_D$ , a variação da capacitância é dada pela solução da equação de Poisson (Pons, 1984; Schröter, 1989):

$$\frac{\Delta C}{C_{II}} = -\frac{N_T}{N_D} \frac{1}{W_{II}^2} \int_0^L \Delta f(t) z dz, \quad \text{Eq.1-29}$$

onde  $W_{II}$  é comprimento da zona de depleção sob o potencial reverso,  $z$  a coordenada que mede a distância de um ponto até a interface metal-semicondutor e

$$\Delta f(t) = f(t) - f_{eq}^{\mu}, \quad \text{Eq.1-30}$$

o desvio da fração de ocupação em relação ao seu valor estacionário, determinado pela integração da equação (1-28). Por motivos simplificadores, considerou-se em (1-29)  $e_n \geq f_m$ , ou seja, o sistema retorna a  $f_{eq}^{\mu}$  após cada período de relaxação.

A variação da capacitância com o tempo de pulso é, pois,

$$\frac{C_{II} - C(t_p)}{C_{II}} = \frac{N_T}{N_D} \frac{1}{W_{II}^2} \frac{L^2}{2} (1 - e^{-e_n t_p})^*, \quad \text{Eq.1-31}$$

onde (1-28) é integrada para o período de captura ( $c_n \gg e_n$ ).  $C_{II}$  é dada pela equação (1-21) com  $N = N_D$  e  $\phi = V_R$ . Portanto, para os defeitos ditos pontuais,  $\Delta C(t_p) \propto (1 - e^{-e_n t_p})$ . Em uma medida de "DLTS", variando-se o comprimento do tempo de pulso é possível, da relação (1-31), estimar-se diretamente a seção de captura ( $\sigma_n$ ) do defeito, a partir da variação correspondente na amplitude da linha. Igualmente de (1-31) pode-se deduzir via "DLTS" a concentração das "armadilhas", a partir do máximo total da linha, quando a fração de ocupação é 1 ( $t_p \gg 1/c_n$ ).

Relativamente à dependência do transiente de capacitância com a extensão do período de relaxação, de (1-29) e (1-30) determina-se:

---

\* As constantes multiplicativas do termo entre parênteses no lado direito da equação (1-31) são tratadas unicamente como  $\beta$  no capítulo 4.

$$\frac{C(t_p) - C(t_i)}{C_{II}} = -\frac{N_T}{N_D} \frac{1}{W_{II}^2} \int_0^L (f(t_i) - f_{eq}^{II}) z dz. \quad \text{Eq.1-32}$$

Integrando-se (1-32) para o período de relaxação ( $e_n \gg c_n$ ), chega-se a

$$\frac{C(t_p) - C(t_i)}{C_{II}} = -\frac{N_T}{N_D} \frac{1}{W_{II}^2} \frac{L^2}{2} f(t_p) e^{-e_n t_i}, \quad \text{Eq.1-33}$$

justificando o pressuposto de que  $\Delta C(t) \propto e^{-e_n t}$  para  $0 < t < t_i$  utilizado em (1-22). Mais ainda,  $\kappa$  em (1-23) fica determinado, mostrando explicitamente a dependência da amplitude da linha de "DLTS" com o comprimento do tempo de pulso.

Já a cinética de captura e emissão do níveis profundos associados a defeitos extensos é mais complexa que a dos associados a defeitos pontuais. As dificuldades começam nos fundamentos: a própria morfologia desses defeitos torna nebuloso os conceitos de seção de captura (Eqs.1-5 e 1-13) e fração de ocupação (Eq.1-32), facilmente interpretados no caso de defeitos pontuais. É natural que as discordâncias, representando uma interrupção na simetria translacional do cristal, produzam estados profundos (Schockley, 1953; Alexander e Teichler, 1991); entretanto a correta identificação desses níveis com aquela classe de defeitos é experimentalmente problemática e exige a comparação (muitas vezes difícil) entre os resultados de diferentes técnicas.

Particularmente no que tange à aplicação de "DLTS" para materiais plasticamente deformados (com alta concentração de defeitos extensos) há dificuldades operacionais (ver Alexander e Teichler, 1991), além de problemas quanto a interpretação dos dados. Isto porquê, como foi exposto, todo o arcabouço teórico no qual se baseia essa técnica pressupõe defeitos pontuais.

Felizmente, contudo, há maneiras de se atacar o problema da cinética de ocupação dos estados profundos relacionados a defeitos extensos e

entender suas características em uma medida de "DLTS". As discordâncias em semicondutores envolvem centros com muitos elétrons. Logo, a interação coulombiana entre os elétrons capturados e deles com o interior do semicondutor origina um potencial de longo alcance (Schröter e Seibt, 1983). A repulsão eletrostática decorrente na região do defeito, crescente com a ocupação, modifica o termo de captura na equação do balanço detalhado (1-28), na forma:

$$\frac{df(t)}{dt} = c_n [1 - f(t)] \exp(-E_e/kT) - e_n f(t), \quad \text{Eq.1-34}$$

onde  $E_e$  define o desvio na escala energética dos estados do defeito com a ocupação  $f$ . Em primeira aproximação  $E_e = \alpha f$  (Labusch e Schröter, 1980; Schröter et al., 1989; Schröter et al., 1995). Em (1-34) assume-se que a emissão não é afetada. Num modelo de banda rígida,  $\alpha f(t)kT$  representa a altura da "torção" da banda nas proximidades da discordância (figura 1-9b) (Schröter e Seibt, 1983).

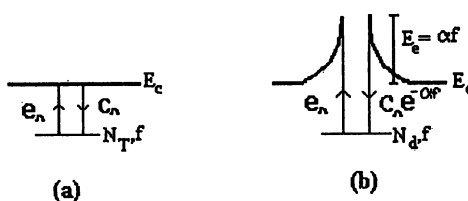


Figura (1-9). Modelo de banda rígida para a cinética de captura de defeitos pontuais (a) e defeitos extensos (b), segundo Schröter e Seibt, 1983. Note a influência do potencial de curto alcance na região da discordância.

A presença de um termo não linear em (1-34) altera de maneira drástica o comportamento do transiente de capacitância com o comprimento do tempo de pulso  $t_p$ , expressa em (1-31).  $\Delta C(t_p)$  mostra, então, uma sensível dependência com a constante de acoplamento  $\alpha$ . Para  $\alpha = 0$ , têm-se o

comportamento de defeitos pontuais (equação 1-31). Todavia, o incremento de  $\alpha$  leva a uma variação com  $t_p$  na forma  $\Delta C(t_p) \approx \ln(t_p)$ . Para tempos de pulso da ordem de 0,1 a 1000 microsegundos esta dependência logarítmica é típica no intervalo  $\alpha > 0.2\text{eV}$  (Schröter et al., 1989). Utilizando certas aproximações, W.Schröter e M.Seibt derivaram em 1983 uma solução analítica para a equação (1-34), assumindo a diferença entre as ocupações de equilíbrio para os períodos de captura e emissão como funções retangulares (Queisser, 1988; Schröter et al., 1989):

$$\frac{\Delta C(t_p)}{C_H} = \frac{N_T}{N_D} \frac{\gamma}{2} \frac{kT}{\alpha} \ln \left[ \frac{c_n \alpha t_p}{kT} \right], \quad \text{Eq.1-35}$$

sendo  $\gamma$  uma constante.

No modelo acima a forma da linha de "DLTS" não é alterada por  $\alpha$ , permanecendo àquela para defeitos pontuais. Ou seja, o transiente de capacitância, durante o período de relaxação, permanece  $\Delta C(t_i) = C(t_i = 0) \exp[-e_n t_i]$ .

A dependência logarítmica com o tempo de pulso para transientes relacionados com defeitos extensos é confirmada em inúmeros experimentos relacionados na literatura (Gelsdorf e Schröter, 1984; Omling et al., 1985; Wosinsky e Figielsky, 1993; Zozime e Schröter, 1988; Barbot et al., 1995). Tal comportamento é atualmente atribuído como característico (verdadeiras "impressões digitais") de defeitos extensos.

Muitas vezes o comportamento  $\Delta C(t_p) \approx \ln(t_p)$  da amplitude aparece conjugado a um alargamento simétrico ou assimétrico da linha de "DLTS". Isso obviamente corresponde a um desvio no caráter exponencial da emissão em (1-23), que o modelo acima não prevê. Correções no termo emissivo da equação (1-28) foram propostas de modo a explicar esse fenômeno (Ferenczi e Dosza, 1981; Zdansky e Thuc Hien, 1984a e 1984b; Queisser, 1988). Entretanto, muitos dos efeitos previstos por simulações numéricas



desses modelos são erraticamente observados. Para uma discussão objetiva e completa do assunto ver Schröter et al, 1989 e 1995.

Uma explicação criativa para o alargamento das linhas foi proposta por Omling em 1985: sua origem está associada a uma distribuição de entalpias de ativação, ligada a uma densidade de estados energéticos produzido pelo defeito extenso na banda proibida, que geram transientes não exponenciais na forma

$$C(t) = C(t_p) \int_0^{\infty} g(E_T) \exp[-e_n(E_T)t] dE_T. \quad \text{Eq.1-36}$$

Esse modelo foi desenvolvido para explicar o alargamento simétrico das linhas de "DLTS" em  $GaAs_{1-x}P_x$ . Os autores demonstraram que uma distribuição gaussiana para  $g(E_T)$  era capaz de reproduzir todas as características daqueles resultados. Novamente em 1985, o próprio Omling e colaboradores obtiveram outra linha simetricamente alargada, mas agora em silício tipo-n plasticamente deformado, cujas características de emissão foram igualmente reproduzidas presumindo-se uma distribuição gaussiana de energia. Para maiores detalhes ver Omling et al., 1985.

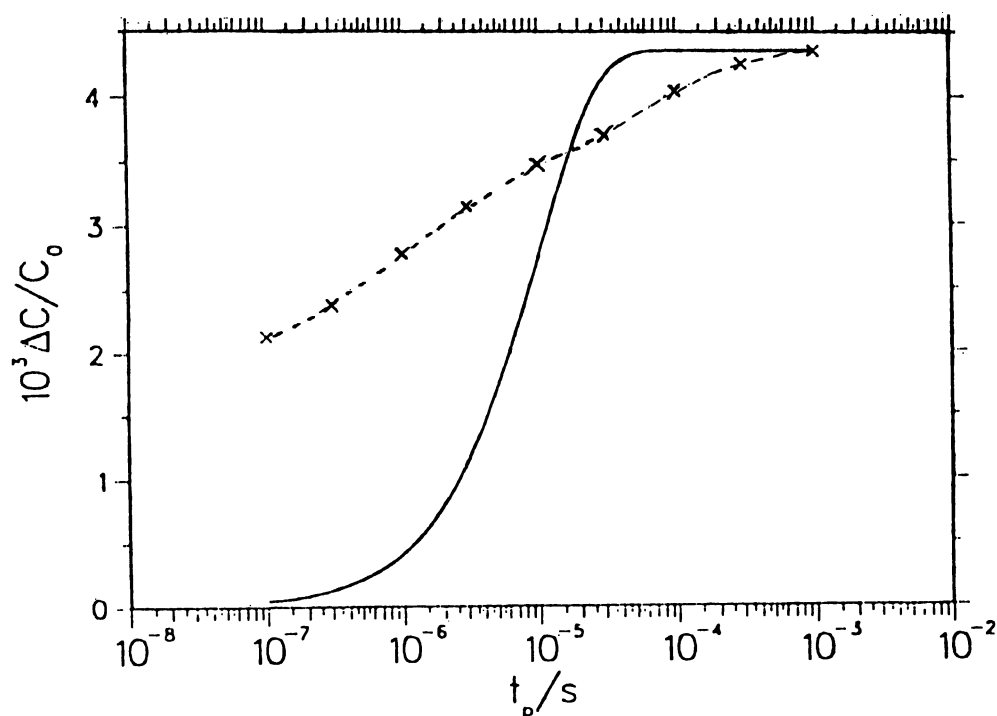


Figura (1-10). Comparação entre o comportamento do transiente de capacitância com o comprimento do tempo de pulso,  $t_p$ , para defeitos pontuais (—) e extensos (x). Os defeitos pontuais obedecem a relação  $\Delta C(t_p) \propto [1 - \exp(-c_n t_p)]$ , enquanto que os extensos aproximadamente a relação  $\Delta C(t_p) \propto \ln[t_p]$  (Schröter e Seibt, 1983) .

A figura (1-10) compara o comportamento do transiente de capacitância como função do comprimento do tempo de pulso para os casos típicos de defeitos pontuais e extensos relatados na literatura. Recentemente, contudo, têm-se observado defeitos que não se enquadram em nenhum dos esquemas anteriores. O capítulo seguinte trata justamente de três desses casos, sendo o último justamente a motivação do presente trabalho.

## **2. *Relatos Recentes e a Nova Perspectiva***

Neste capítulo relata-se pormenorizadamente dois casos clássicos na literatura de defeitos com características de captura não usuais, ligados a mudanças de suas configurações. Em seguida, apresenta-se o trabalho básico que inspirou a presente dissertação. Desta maneira, o leitor poderá reconhecer com facilidade o ineditismo das propriedades aqui estudadas.

### **2.1 O Centro MFe em InP**

Em 1984, Levinson et al. relataram a observação de um novo defeito em InP dopado com Fe, ao qual se denominou centro MFe. Quando ocupado por elétrons este defeito apresenta-se sob duas configurações, referidas como A e B, comuns aos seus dois estados de carga possíveis.

Dentre os tipos de medidas realizados, a existência das duas configurações para o centro MFe foi mais claramente demonstrada nos experimentos envolvendo “DLTS”: o espectro revelou dois picos, B1 e B2, gerados pelos defeitos na configuração B e um pico associado aos defeitos na configuração A (A1, A2), cujas alturas máximas se relacionam na forma  $B1 \approx B2 \approx (1/2) \times (A1, A2)$ .

O emprego de “DLTS” mostrou-se bastante útil, pois as transformações de uma configuração para outra são passíveis de ocorrer ao longo do próprio processo de medida. No regime estacionário (estabelecido quando a taxa de conversão  $A \leftrightarrow B$  é bem mais rápida que a taxa de aquecimento) os dados demonstram os detalhes da cinética envolvida na mudança de configuração. Assim, foi constatado que durante o período do pulso de preenchimento, o processo de transformação prevaiente é o  $B \rightarrow A$ , enquanto que, no período de relaxação, o  $A \rightarrow B$ . Da equação (1-35) vê-se que as alturas dos picos de “DLTS” devem ser proporcionais à fração de defeitos na configuração A,  $f_A$ , ou B,  $f_B$ , ao término de cada tempo de pulso  $t_p$ . Essas frações são, portanto,

funções do próprio  $t_p$ , do tempo de relaxação  $t_i$  e das taxas de conversão termicamente ativadas  $R_{(A \rightarrow B)}$  e  $R_{(B \rightarrow A)}$ . Demonstra-se ( ver apêndice B) que as frações estacionárias  $f_A$  e  $f_B$  são dadas pela relação:

$$f_A = 1 - f_B = \left(1 - \exp[-R_{(B \rightarrow A)}t_p]\right) \left(1 - \exp[-(R_{(A \rightarrow B)}t_i + R_{(B \rightarrow A)}t_p)]\right)^{-1}. \text{ Eq.2-1}$$

Observou-se para um período de relaxação constante ( $t_i = 100 \mu s$ ) e grandes comprimentos de tempo de pulso, o desaparecimento quase que completo de B2, com (A1,A2) chegando a sua altura máxima. Contudo, para pequenos  $t_p$ , B2 aumenta até o seu máximo e (A1,A2) é reduzido a um leve pico remanescente, atribuído a efeitos originários dos limites da zona de depleção.

Segundo o modelo proposto pelos autores para explicar esse inusitado resultado (ver figura 2-1), as linhas B1 e B2 são produzidas pelas emissões dos defeitos na configuração B, com estados de carga  $(n-2)$  e  $(n-1)$ , respectivamente. Já a linha (A1,A2), resultado da emissão dos defeitos na configuração A, apresenta-se como única e de amplitude dobrada porque os processos que lhe dão origem envolvem dois elétrons. A primeira emissão, A1, leva o sistema do estado de carga  $(n-2)$  para o  $(n-1)$ . O segundo elétron ou é imediatamente emitido, levando o sistema direto para o estado de carga  $(n)$  e à configuração original relativa ao período de relaxação, ou é momentaneamente retido na configuração B com carga  $(n-1)$ . Contudo, na temperatura de detecção da linha A, a emissão B  $(n-1)$  é imediata pois a energia de ativação  $E_T(B2)$  é muito menor que a do primeiro emitido,  $E_T(A1)$ . Desta forma, a emissão chamada A2 é essencialmente a mesma que B2. Portanto, quando a temperatura é suficientemente alta para permitir a emissão do primeiro elétron A1, o segundo o segue quase instantaneamente. Note-se que este esquema de U-invertido (ver capítulo1) não é observado para as energias de ativação da configuração B, onde a emissão dos dois elétrons são detectadas consecutivamente como B1 e B2.

A conversão  $A \rightarrow B$  é controlada pelo estado de carga do defeito. Já a conversão  $B \rightarrow A$  é feita vencendo-se a barreira elástica representada por  $E_T(B2)$ . Uma vez que esta é ultrapassada o sistema passa para um estado intermediário ("ativado") onde ele pode emitir um elétron (na ausência de campo elétrico), gerando a linha B2 e ficando desocupado, ou capturar um segundo (na presença de campo elétrico), derivando assim para a configuração A.

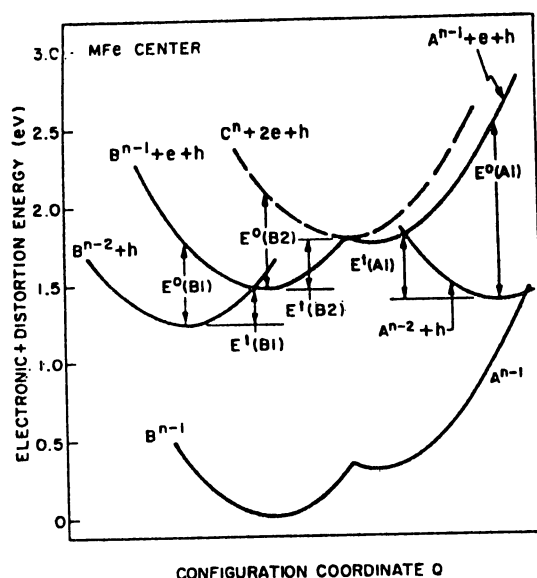


Figura (2-1). Diagrama de coordenadas configuracionais proposto por Levinson et al. (1984) para o centro MFe.

Tomados isoladamente, o comportamento das linhas B1, B2 e (A1,A2) com o comprimento do tempo de pulso nem de longe se enquadram no esquema tradicional exposto ao final do capítulo anterior. Tanto para defeitos pontuais normais quanto para defeitos extensos prevê-se um aumento da amplitude da linha de "DLTS" com o incremento de  $t_p$ , nunca um decréscimo. A compreensão dessas propriedades anômalas do centro MFe só foram possíveis associando-as a transformação entre duas configurações energéticas comuns aos dois estados de carga do defeito conservando-lhe, entretanto, o caráter pontual.

## 2.2 O Defeito em CdTe tipo-p.

Outro exemplo notável de linhas de “DLTS” com dependência singular em relação ao comprimento do tempo de pulso foram as duas observadas por G. Zoth e W. Schröter em CdTe tipo-p (1989): enquanto uma decrescia a outra crescia com o aumento de  $t_p$ .

Para pulsos curtos ( $t_p < 1\mu s$ ) a linha notada como H4(A) apresentava-se com sua amplitude máxima. Porém, ao se incrementar o tempo de pulso, sua amplitude diminuía às expensas do crescimento de uma segunda linha, chamada H4(B). Para pulsos longos ( $t_p \approx 1ms$ ) a linha A desaparecia completamente enquanto B atingia o seu máximo, sempre igual ao dobro daquele alcançado pela primeira.

Como a linha A era observada apenas em sua máxima amplitude, mesmo para o menor comprimento de pulso disponível ( $t_p = 500ns$ ), não foi possível medir diretamente a sua taxa de captura ( $c_p(A)$ ) e, conseqüentemente, determinar sua seção de captura ( $\sigma_p(A)$ , ver equação 1-3). Entretanto, fazendo-se certas estimativas os autores puderam avaliar um limite mínimo para essas grandezas. Assim, a seção de captura A estaria no intervalo  $\sigma_p(A) \geq 5 \times 10^{-16} cm^2$ .

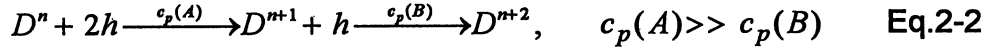
Já o aumento da amplitude de B com o aumento do comprimento do pulso era detectável, o que permitiu a avaliação direta de sua taxa de captura ( $c_p(B)$ ). Variando-se a frequência de medida notou-se que a altas temperaturas a linha B chegava à sua amplitude máxima já com pequenos  $t_p$ . Em outras palavras,  $c_p(B)$  é termicamente ativada. A dependência da seção de captura de B com a temperatura mostrou-se

$$\sigma_B \approx 1,7 \times 10^{-16} \exp(-0,07eV / kT)$$

Segundo Zoth e Schröter, as linhas A e B são manifestações de um mesmo defeito que pode capturar dois buracos e possui configurações diferentes em seus dois estados de carga. A emissão de portadores de carga

originária dos defeitos ocupados por um buraco leva a linha de “DLTS” A; as originárias dos defeitos ocupados por dois buracos gera a linha B.

A cinética de captura durante o período de pulso do defeito, inicialmente vazio, é descrito por:



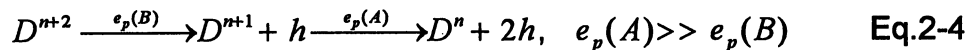
onde  $n$  é a carga inicial do defeito.

Como a taxa de captura do primeiro buraco é muito alta ( $c_p(A) \geq 6 \times 10 s^{-1}$  para a densidade de buracos livres de  $p = 10^{16} cm^{-3}$ ), mesmo diante do menor tempo de pulso disponível experimentalmente, todos os defeitos estão ocupados por um buraco (estado de carga  $n+1$ ). Todavia, por influência da barreira térmica, a captura do segundo buraco é mais lenta. Desta forma, somente após longos períodos de pulso que os defeitos chegam a capturar dois buracos, passando ao estado de carga ( $n+2$ ).

A linha A têm origem na emissão dos defeitos que capturaram somente um buraco durante o período de preenchimento, seguindo o seguinte processo:



Após longos comprimentos de pulso, a maior parte dos defeitos está ocupada por dois buracos, produzindo a cadeia de emissões:



associada à linha de “DLTS” H4(B). Em (2-4) ocorre um fenômeno singular: novamente devido à barreira elástica entre as configurações A e B, a taxa de emissão do primeiro buraco é muito menor que a do segundo. Assim,  $e_p(B)$  constitui um processo limitador. A emissão do primeiro buraco ( $D^{n+2}/D^{n+1}$ ) é imediatamente seguida pela emissão do segundo ( $D^{n+1}/D^n$ ), de maneira que a

linha H4(B) representa a emissão de dois buracos ( $D^{n+2}/D^n$ ). Essa é a explicação para a amplitude B ser o dobro da de A.

A descrição da cinética de transformação entre as duas configurações mostrou-se condizente com a relação (2-1) desenvolvida por Levinson et al. para o centro MFe em InP (ver figura 2-2). Com algumas mudanças apropriadas de notação, esta fórmula reproduz a dependência com o comprimento do tempo de pulso para os níveis do defeito H4:

$$f_A = 1 - f_B = \left(1 - \exp\left[-c_p(B)t_p\right]\right)\left(1 - \exp\left[-(e_p(B)t_i + c_p(B)t_p)\right]\right)^{-1}, \text{Eq.2-5}$$

onde  $f_A$  e  $f_B$  são as frações do defeito H4 ocupadas por um ou dois buracos, respectivamente, ao término do período de pulso.

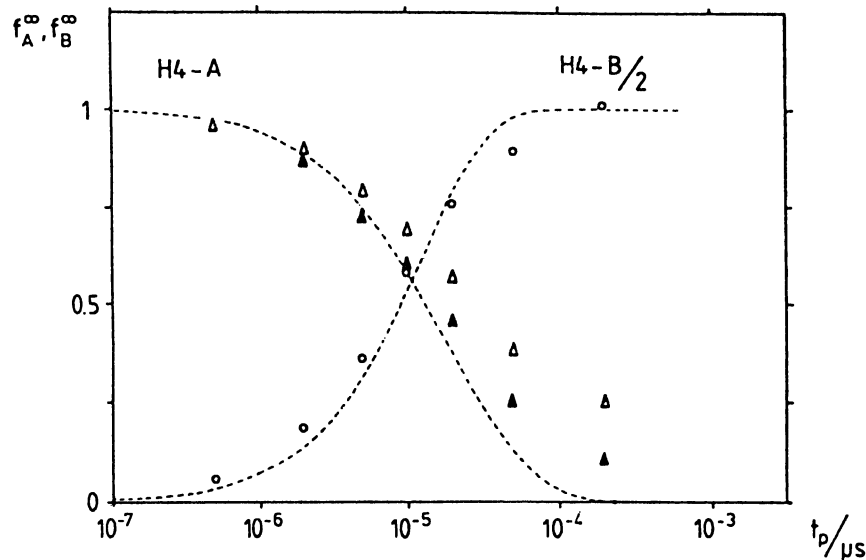


Figura (2-2). Amplitudes de “DLTS” normalizadas para as linhas A e B como função do comprimento de pulso ( $t_p$ ). As linhas pontilhadas representam a curva teórica de acordo com a equação 2-5. (O,  $\Delta$ ) são os dados medidos; ( $\Delta$ ) são corrigidos pela fórmula de Pons (1984) que leva em consideração a captura lenta de buracos na cauda de Debye (Zoth e Schröter, 1988).

Uma melhor congruência entre os dados experimentais e a equação (2-5) é conseguida após levar-se em consideração a variação das taxas de captura dentro da chamada cauda de Debye de elétrons livres próximos a fronteira da zona de depleção. As correções foram realizadas a partir da



fórmula de Pons (1984) e assumindo-se uma seção de captura de  $\sigma_p(A) = 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  para a linha A.

Zoth e Schröter propuseram um diagrama configuracional (ver figura 2-3) para representar graficamente as transições de carga expressas pelas reações (2-2), (2-3) e (2-4) do defeito H4. Como nas transições consideradas estão envolvidos buracos, que “trafegam” entre o defeito e a banda de valência, a energia em função das coordenadas configuracionais (ver capítulo 1) são parábolas invertidas. Durante o pulso, a parábola que representa o defeito ocupado por dois elétrons ( $D^{n+2}$ ) corresponde ao estado estável. Já no intervalo intrapulsos (tempo de relaxação), o estado estável corresponde ao defeito desocupado ( $D^n$ ).

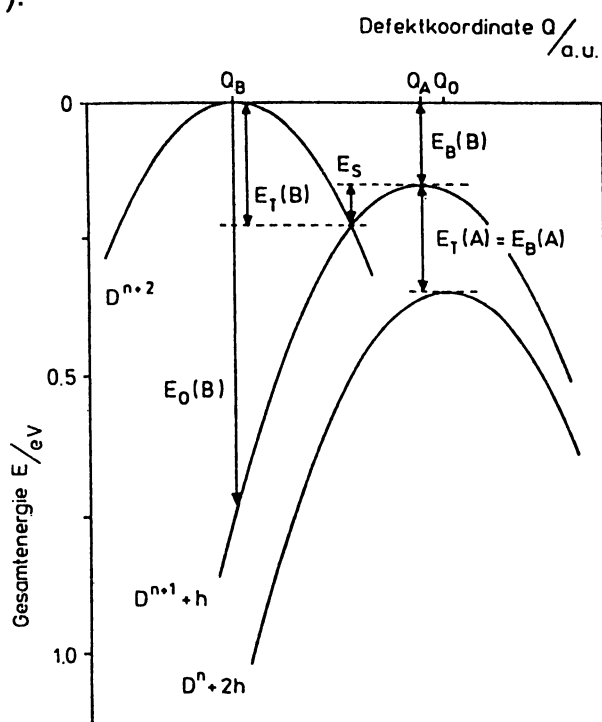


Figura (2-3). Diagrama configuracional proposto por Zoth e Schröter (1988) para o defeito H4 em CdTe tipo-p. O eixo das abcissas representa a coordenada configuracional e o das ordenadas a energia total (Zoth, 1986).

O diagrama configuracional mostra claramente as relações entre as entalpias de ativação ( $E_T$ ), energias de ligação no equilíbrio ( $E_L$ ) e as energias de transição óticas ( $E_O$ ) para os diferentes estados de carga do defeito H4. Os respectivos valores para essas grandezas são explicitadas na tabela (2-1).

**Tabela (2-1).** Energias características (relacionadas aos limites da banda de valência) e seções de captura para o defeito H4, segundo Zoth e Schröter (1988).

Linha de "DLTS"	A	B
Transição	$(D^{n+1}/D^n)$	$(D^{n+2}/D^{n+1})$
Entalpia de ativação térmica $E_T$ (eV)	0,20	0,23
$\sigma_p (cm^2)$	$5 \times 10^{-16} cm^2$	$1,7 \times 10^{-16} \exp(-0,07 eV / kT)$
Energia de ligação $E_L$ (eV)	0,20	0,16
Energia de transição ótica $E_O$ (eV)	0,2-0,4	$\approx 0,75$

É evidente da tabela (2-1) e do diagrama de coordenadas configuracionais que a inversão nas entalpias de ativação para as duas configurações ( $E_T(A) < E_T(B)$ ) deriva-se unicamente da captura termicamente ativada do segundo buraco (energia da barreira igual a 0,07 eV; ver figura (2-3)). É justamente esta inversão que leva a dupla emissão de buracos, típica de defeitos com energia de correlação negativa (sistema com "U-negativo"; ver capítulo 1). Entretanto, vê-se que este não é o caso para o defeito H4: o primeiro buraco ( $E_L(A) = 0,20$  eV) é mais fortemente ligado que o segundo ( $E_L(B) = 0,16$  eV), prevalecendo uma energia de correlação positiva  $U = E_L(A) - E_L(B) = 0,04$  eV.

### 2.3 A Motivação: as Linhas E2 e E4 em $Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te$ tipo-n.

Investigando amostras de  $Hg_{0.3}Cd_{0.7}Te$  tipo-n contendo discordâncias geradas pela implantação de íons, J.F. Barbot e colaboradores observaram recentemente (1995), duas linhas de "DLTS", E2 e E4, com incomum relação entre suas amplitudes e o comprimento do pulso. O comportamento dessas linhas com  $t_p$  não coaduna com o esquema tradicional expresso ao final do capítulo 1, tampouco é idêntico ao previamente relatado em InP e CdTe tipo-p.

Dá-se, a seguir, uma breve descrição das condições experimentais e dos resultados obtidos por Barbot et al. Maiores detalhes ver Barbot et al, 1995.

Os cristais originais de  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  eram tipo-p ( $N_A - N_D \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) com uma densidade de discordâncias geradas durante o crescimento de aproximadamente  $10^5 \text{ cm}^{-2}$ . Para a implantação iônica utilizou-se íons de alumínio a uma fluência de  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  em 320 keV. Pela microscopia eletrônica de transmissão mostrou-se que a maioria dos defeitos gerados por tal fluência em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  consiste de segmentos de discordâncias com vetor de Burger de  $(1/2)\langle 110 \rangle$  (C. Blanchard et al, 1990). Os contatos ôhmicos e os diodos Schottky foram feitos na superfície implantada pela evaporação de Índio e Ouro, respectivamente. As medidas de "DLTS" foram realizadas com uma ponte de capacitância de 21 Mhz junto a um amplificador "lock-in" com correlação do tipo analisada no capítulo 1. A frequência de medida ( $f_m$ ) usada na análise da dependência da amplitude da linha em função do tempo de pulso foi de 80 Hz.

Sempre que deformações plásticas são utilizadas para introduzir discordâncias, o  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  que é originalmente tipo-p sofre uma conversão para tipo-n (J.F. Barbot, 1990). Especificamente nas amostras acima, medidas de C-V revelaram uma densidade de elétrons  $n = N_D - N_A = 8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  na região investigada.

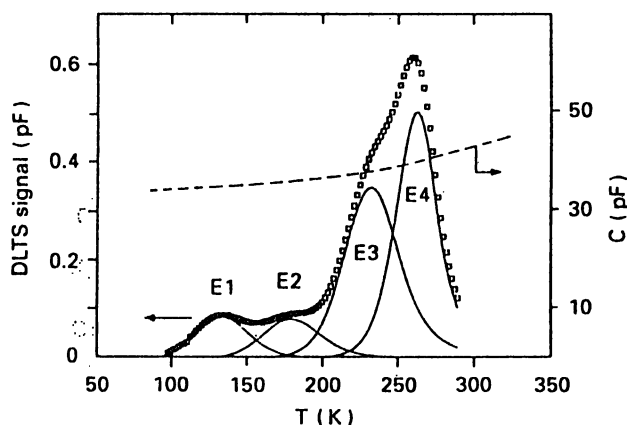


Figura (2-4). Espectro de DLTS originário da deconvolução dos dados obtidos por Barbot et al (1995) em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  tipo-n.

A deconvolução do espectro de "DLTS" (figura 2-4) evidenciou a presença de quatro níveis profundos cujas grandezas características (entalpia de ativação  $E_T$ , pré-fator para a emissão  $\sigma\chi$  e a largura a meia altura da Gaussiana representativa da distribuição dos níveis  $\delta$  (Omling, 1985)), devido a superposição, foram deduzidas a partir dos parâmetros de ajuste do procedimento de simulação. Os valores resultantes para as linhas E2 e E4 são reproduzidos na tabela (2-2).

**Tabela (2-2).** Parâmetros para as linha E2 e E4, segundo Barbot et al. (1995). Os dados de E4 referem-se ao seu comportamento pontual.

Linha de "DLTS"	E2	E4
Entalpia de ativação $E_c - E_T$ (eV)	0,27	0,49
Pré-fator $\sigma\chi$ ( $cm^2$ )	$2 - 5 \times 10^{-16}$	$1 - 4 \times 10^{-14}$
$\delta$ (meV)	$50 \pm 10$	0

A linha E2 apresenta comportamento singular em relação ao comprimento do tempo de pulso (ver figura 2-5): sua amplitude cresce até aproximadamente 10  $\mu s$ , diminuindo para pulsos mais longos.

As características de captura de E4 são igualmente singulares. Para pulsos de curta duração ( $t_p < 100 \mu s$ ), essa linha reproduz um defeito pontual normal (ver figura 2-5); para pulsos longos, entretanto, sua amplitude não satura como o esperado, crescendo de forma aparentemente linear.

Segundo Barbot et al., as amplitudes do espectro de "DLTS" aumentam fortemente com o aumento da freqüência de medição, sugerindo uma dependência térmica para algumas seções de captura. No entanto, esses autores não explicitam quais linhas possuem esse comportamento, tampouco chegam a avaliar qualquer valor de barreira elástica.

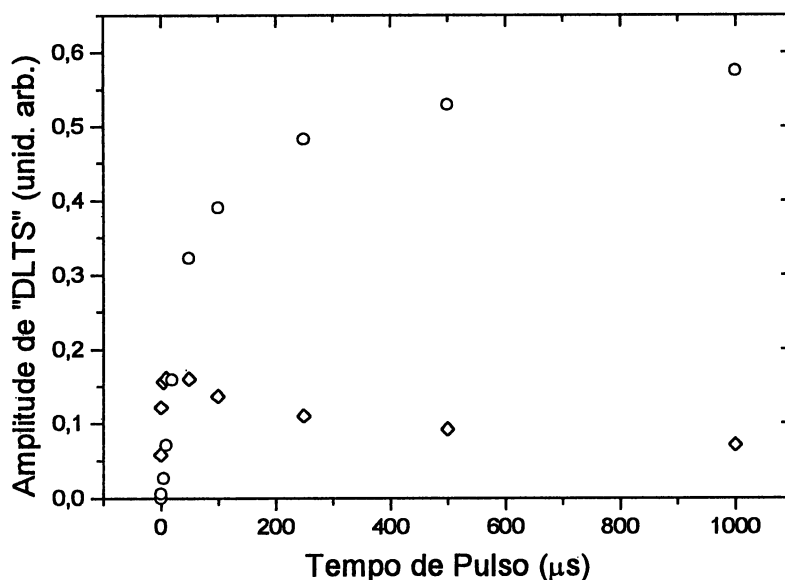


Figura (2-5). Amplitude das linhas de "DLTS" E2( $\diamond$ ) e E4(O), medidas por Barbot et al. (1995), como função do comprimento do tempo de pulso  $t_p$ . Como o leitor pode notar, o comportamento dessas linhas não se enquadram nos previamente descritos.

É objetivo do presente trabalho desenvolver um modelo fisicamente consistente que explique o comportamento pouco usual das amplitudes das linhas E2 e E4, medidas por Barbot et al em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  tipo-n, com o comprimento do tempo de pulso ( $t_p$ ). O arcabouço teórico deve permitir, ainda, a dedução dos parâmetros físicos inerentes ao defeito ou defeitos que lhe dão origem, de maneira a viabilizar a comparação com resultados prévios da literatura.

### 3. O Modelo

Neste capítulo detalha-se os preceitos e conceitos sobre os quais se assentam o modelo de defeito proposto para explicar o comportamento não usual das linhas E2 e E4 relatadas por Barbot et al em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  tipo-n. A partir do princípio do balanço detalhado, estuda-se matematicamente a sua cinética de captura, durante o período de pulso, e emissão, durante o período de relaxação, no transcorrer de uma medida de "DLTS". Finalmente, deriva-se a relação (2-5) como caso particular destas expressões.

A dependência não usual com o comprimento do tempo de pulso das linhas E2 e E4 é explicada considerando-as como reflexo de duas configurações de um mesmo defeito pontual, originárias do seus diferentes estados de carga.

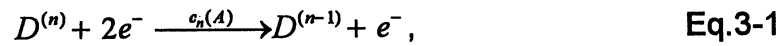
Assume-se que o defeito ocupado por dois elétrons corresponda ao estado termodinamicamente estável durante o período de pulso da medida de "DLTS". Simetricamente, o defeito sem portadores ligados é o estado estável para o período de relaxação. Assim, a linha E2 deriva-se das emissões da fração de defeitos ocupados por um elétron (chamada E2(A)) e a não saturação da linha E4 é produzida pelas emissões da fração preenchida por dois elétrons (E2(B)) ao final de cada pulso.

Primeiramente, considera-se que o defeito em questão está uniformemente distribuído pela zona de depleção do diodo Schottky e que atua unicamente como uma armadilha de portadores majoritários (elétrons) (ver capítulo 1). Mais especificamente, a magnitude do movimento da zona de depleção é assumido sempre muito maior que o comprimento de Debye. Isto despreza qualquer efeito devido a não homogeneidade na distribuição de portadores de carga na região de transição, o que diminuiria a taxa de captura.

A cinética de transição entre as duas configurações ( $\text{E2(A)} \leftrightarrow \text{E2(B)}$ ) é controlada tão somente pela captura e emissão do segundo portador de carga. Portanto, ignora-se a presença de barreiras elásticas entre elas, o que

equivale a dizer que as seções de captura são independentes da temperatura. Logo, as entalpias medidas por “DLTS” e eventualmente calculadas com o auxílio do modelo representam as verdadeiras energias de ligação dos elétrons.

Durante o pulso de comprimento  $t_p$ , o defeito tende a capturar dois elétrons. Sendo  $(n)$  o valor ignorado inicial do estado de carga,  $c_n(A)$  e  $c_n(B)$  a taxa de captura do primeiro e do segundo elétron, respectivamente, o sistema procede a seguinte reação:



Neste período (denominado  $I$ ), a variação temporal da fração de ocupação dos defeitos com um elétron ( $f_A^I$ ) e com dois elétrons ( $f_B^I$ ) é governada pelo sistema de equações diferenciais acopladas:

$$\frac{\partial f_A^I}{\partial t} = c_n(A)(1 - f_A^I - f_B^I) - c_n(B)f_A^I \quad \text{Eq.3-3}$$

$$\frac{\partial f_B^I}{\partial t} = c_n(B)f_A^I$$

A solução geral do sistema acima é:

$$f_A^I(t) = B_1 e^{-c_n(B)t} + \frac{c_n(A)B_2}{c_n(B)} e^{-c_n(A)t}, \quad \text{Eq.3-4}$$

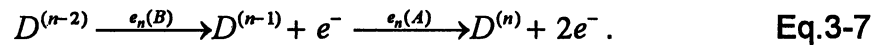
$$f_B^I(t) = 1 - B_1 e^{-c_n(B)t} - B_2 e^{-c_n(A)t}, \quad \text{Eq.3-5}$$

onde  $B_1$  e  $B_2$  são constantes e  $0 \leq t \leq t_p$ .

Durante o período de relaxação (  $t_i$ , ver equação 1-28), o defeito tende a retornar ao estado de carga original ( $n$ ). Caso esteja ocupado por um portador de carga, irá emití-lo a taxa  $e_n(A)$ , segundo o processo:



Contudo, se a ele ligam-se dois elétrons, o primeiro é emitido a taxa  $e_n(B)$  e o próximo a taxa  $e_n(A)$ , seguindo a reação:



Neste período (denominado  $II$ ), a evolução temporal da fração de defeitos ligados a um elétron ( $f_A^{II}$ ) e a dois ( $f_B^{II}$ ), satisfaz o seguinte sistema de equações diferenciais acopladas:

$$\frac{\partial f_A^{II}}{\partial t} = e_n(B)f_B^{II} - e_n(A)f_A^{II}, \quad \text{Eq.3-8}$$

$$\frac{\partial f_B^{II}}{\partial t} = -e_n(B)f_B^{II}.$$

A solução geral de (3-8) é:

$$f_A^{II}(t) = \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} B_3 e^{-e_n(B)t} + B_4 e^{-e_n(A)t}, \quad \text{Eq.3-9}$$

$$f_B^{II}(t) = B_3 e^{-e_n(B)t}, \quad \text{Eq.3-10}$$

onde  $B_3$  e  $B_4$  são constantes e  $0 \leq t \leq t_i$ .

As constantes de integração  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  e  $B_4$  são determinadas a partir das condições impostas pelo procedimento de medida de "DLTS" ( ver capítulo 1 ): uma seqüência periódica de pulsos de preenchimento seguido de um



intervalo de relaxação. O estado inicial do período de relaxação corresponde ao estado final do período de preenchimento e vice-versa. Por conseguinte, as frações de ocupação das configurações A e B ao início do período (II) são iguais as frações de ocupação ao término do período (I). Aplicando-se esta condição de continuidade,

$$f_A^{II} \Big|_{t_i=0} = f_A^I(t_p),$$

$$f_B^{II} \Big|_{t_i=0} = f_B^I(t_p),$$

obtém-se:

$$B_3 = f_A^I(t_p)$$

e

$$B_4 = f_A^I(t_p) - \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} f_B^I(t_p).$$

Portanto, as equações (3-9) e (3-10) são escritas:

$$f_A^{II}(t) = f_A^I(t_p) e^{-e_n(A)t} + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} f_B^I(t_p) [e^{-e_n(B)t} - e^{-e_n(A)t}], \quad \text{Eq.3-11}$$

$$f_B^{II}(t) = f_B^I(t_p) e^{-e_n(B)t}, \quad \text{Eq.3-12}$$

onde  $0 \leq t \leq t_i$ .

As frações de ocupação das configurações A e B no início do período (I) são iguais as do final do período (II). Utilizando-se esta condição de continuidade,

$$f_A^I \Big|_{t_p=0} = f_A^{II}(t_i),$$

$$f_B^I \Big|_{t_p=0} = f_B^{II}(t_i),$$

resulta o seguinte sistema linear algébrico de equações para  $B_1$  e  $B_2$ :

$$\left\{ 1 - e^{-e_n(A)t_i - e_n(B)t_p} + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} [e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}] e^{-e_n(B)t_p} \right\} B_1 +$$

$$\left\{ \frac{c_n(A)}{c_n(B)} [1 - e^{-e_n(A)t_i - e_n(A)t_p}] + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} [e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}] e^{-e_n(A)t_p} \right\} B_2 = \text{Eq.3-13}$$

$$\frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} [e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}]$$

$$[1 - e^{-e_n(B)t_i - e_n(B)t_p}] B_1 + [1 - e^{-e_n(B)t_i - e_n(A)t_p}] B_2 = 1 - e^{-e_n(B)t_i}. \quad \text{Eq.3-14}$$

Resolvendo-se o sistema de equações acima, os valores de  $B_1$  e  $B_2$  tornam-se conhecidos:

$$B_1 = \frac{c_1 b_2 - c_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad \text{Eq.3-15}$$

$$B_2 = \frac{a_1 c_2 - a_2 c_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad \text{Eq.3-16}$$

onde  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$  e  $c_2$  são dados por:

$$a_1 = 1 - e^{-e_n(B)t_i - e_n(B)t_p}, \quad \text{Eq.3-17}$$

$$b_1 = 1 - e^{-e_n(B)t_i - e_n(A)t_p}, \quad \text{Eq.3-18}$$

$$c_1 = 1 - e^{-e_n(B)t_i}, \quad \text{Eq.3-19}$$

$$a_2 = 1 - e^{-e_n(A)t_i - e_n(B)t_p} + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} [e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}] e^{-e_n(B)t_p}, \quad \text{Eq.3-20}$$

$$b_2 = \frac{c_n(A)}{c_n(B)} [1 - e^{-e_n(A)t_i - e_n(A)t_p}] + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} [e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}] e^{-e_n(A)t_p},$$

Eq.3-21

$$c_2 = \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} [e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}]. \quad \text{Eq.3-22}$$

Substituindo-se estes parâmetros nas equações (3-4) e (3-5), obtêm-se as frações de ocupação dos estados A e B ao término do pulso de preenchimento como função das taxas de captura ( $c_n(A)$  e  $c_n(B)$ ), de emissão ( $e_n(A)$  e  $e_n(B)$ ), do comprimento do tempo de pulso  $t_p$  e do tempo de relaxação  $t_i$ .

Como caso particular, para as situações de alto valor de  $c_n(A)$  (aproximadamente maior que  $10^7 \text{ s}^{-1}$ ), acha-se a mesma relação apresentada por Levinson et al (1984) e Zoth e Schröter (1989), no limite  $c_n(A) \rightarrow \infty$ :

$$f_B^I(t_p) = 1 - f_A^I(t_p) = \frac{1 - \exp[-c_n(B)t_p]}{1 - \exp[-e_n(B)t_i - c_n(B)t_p]}. \quad \text{Eq.3-23}$$

Sendo o princípio físico básico que norteia o modelo unicamente o do balanço detalhado, vê-se que os sistemas de equações (3-3) e (3-8) são uma generalização da equação (1-32), aplicada a um defeito pontual cujos estados de carga comportam-se como diferentes configurações. Assim, é possível vislumbrar o mérito maior da descrição acima: ao se distinguir e resolver separadamente as equações referentes aos períodos de pulso e relaxação para, em seguida, deduzir as constantes de integração resultantes através das condições de continuidade inerentes a uma medida de "DLTS", estabeleceu-se formalmente um método *analítico* que possibilita a descrição da evolução temporal das frações de ocupação de um defeito em função dos tempos de pulso e relaxação, durante estes dois períodos. Esse método não é de todo inédito pois Levinson et al o seguiu para deduzir a equação (3-23) (ver apêndice B). Contudo, o relato presente neste capítulo é seguramente a primeira vez em ele é detalhado de forma matematicamente rigorosa.

Contudo deve-se alertar que a distinção entre períodos de captura e emissão só é válida para os casos onde a densidade de defeitos é muito menor que densidade de dopagem rasa (Pons,1984; Schröter,1989). Isto

equivale a considerar o efeito de recombinação\* (captura durante o período de relaxação) como desprezível.

---

\* Esse fenômeno também é responsável por evoluções temporais não exponenciais da fração de ocupação de defeitos em amostras com  $N_D \approx N_T$  (Pons, 1984).

## **4. Resultados e Discussões**

Neste capítulo passa-se a aplicar o modelo anteriormente descrito para explicar o comportamento anômalo das linhas E2 e E4 com o comprimento do tempo de pulso observadas em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  tipo-n. Faz-se concomitantemente uma discussão dos principais resultados, bem como de suas principais implicações nas pesquisas futuras de níveis profundos envolvendo "DLTS".

A aplicação do modelo descrito no capítulo 3 para a compreensão das características singulares das linhas E2 e E4 fundamenta-se sobre duas hipóteses:

*1) a linha E2 é o resultado das emissões do defeito na configuração A (E2(A)) (estado de carga  $n-1$ ). Desta forma, o processo que lhe dá origem é o descrito pela reação (3-6).*

*2) a linha E4 é o resultado da superposição das emissões referentes ao defeito na configuração B (E2(B)) (estado de carga  $n-2$ ) e das emissões de um outro defeito pontual isolado (E4(P)), que apresenta dependência usual em relação a duração do tempo de pulso. Assim, o processo descrito pela equação (3-7) é o responsável pela não saturação da linha E4 para longos pulsos de preenchimento.*

Seguindo a hipótese (1), a equação (3-4), o coeficiente  $B_1$ , dado por (3-15), o coeficiente  $B_2$ , dado por (3-16), são ajustados para o instante correspondente ao fim do período de preenchimento ( $t = t_p$ ), de modo a se reproduzir os dados experimentais obtidos para a linha E2 (figura 4-1). Os parâmetros livres utilizados para tal ajuste foram a taxa de captura de E2(A) ( $c_n(A)$ ) e as taxas de captura e emissão para E2(B) ( $c_n(B)$  e  $e_n(B)$ , respectivamente). Devido a (1) e ao tipo de correlação utilizado pelo "lock-in" nas medidas de "DLTS" (ver

capítulos 1 e 2), a taxa emissiva de E2(A) é fixa para o referido ajustamento e igual a:

$$e_n(A) = 2,51 \times f_m = 200,8 s^{-1}.$$

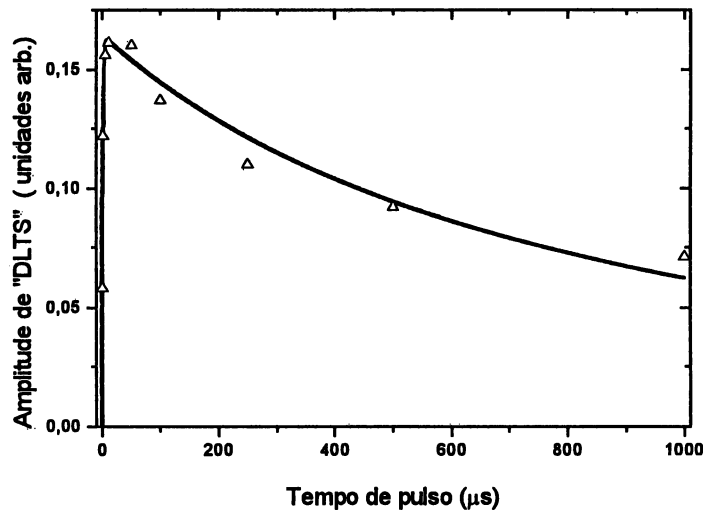


Figura (4-1) Amplitude medida dos picos de "DLTS" para a linha E2 (Δ) como função da duração do pulso e a curva teórica (linha contínua) originária da equação (3-4) (E2(A)).

O melhor conjunto de parâmetros foi conseguido utilizando-se um argumento físico como função de mérito: selecionou-se o conjunto de três valores que minimizavam a variação da constante de proporcionalidade ( $\beta(E2)$ ) (ver capítulo 1) entre as frações de ocupação calculadas e as amplitudes de "DLTS" medidas para os diversos tempos de pulso. O resultado assim obtido foi em seguida confirmado pelo método dos mínimos quadrados. Os valores para as taxas de captura e a taxa de emissão na temperatura do pico da linha E2 ( $T=187$  K) são, portanto:

$$\begin{aligned} c_n(A) &= 7 \times 10^5 s^{-1}, \\ c_n(B) &= 230 s^{-1}, \\ e_n(B) &= 15 s^{-1}. \end{aligned} \quad \text{Eq.4-1}$$

Determinou-se, igualmente,  $\beta(E2) = 0,16$ . Tomando a densidade de elétrons livres igual a densidade efetiva de doadores rasos na amostra ( $n = N_D - N_A = 8 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-3}$ ) (ver capítulo 2), conhecida a velocidade térmica média dos portadores de carga para a referida temperatura (equação 1-6) e empregando a relação (1-5), são deduzidas as seções de captura para E2(A) e E2(B):

$$\begin{aligned}\sigma_A &= 2,5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2, \\ \sigma_B &= 8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2.\end{aligned}\tag{Eq.4-2}$$

Comparando  $\sigma_A$  com o valor medido para o pré-fator das emissões da linha E2 (ver tabela 2-2), da equação (1-14) têm-se a variação da entropia para a captura do primeiro elétron:

$$\Delta S_A = 2,6 \times 10^{-4} \text{ eV/K}.\tag{Eq.4-3}$$

O resultado acima é compatível com algumas estimativas e medidas realizadas para a entropia de ionização em outros semicondutores a temperaturas mais elevadas (D. Pons, 1980; C.D. Thurmond, 1975). Quanto especificamente ao  $\text{Hg}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{Te}$  não há dados relatados na literatura para essa grandeza.

Como a taxa de emissão  $e_n(B)$  é conhecida para  $T=187 \text{ K}$ , a equação (1-13) fornece a seguinte relação entre o pré-fator e a entalpia de ativação da configuração B:

$$\ln[\sigma_B \chi_B] = -54,6 + 62,1 \Delta H_B\tag{Eq.4-4}$$

Fazendo-se a suposição adicional de que a captura do segundo elétron é adiabática ( $\Delta S_B = 0$ ), com o auxílio de  $\sigma_B$  em (4-2), de (4-4) resulta

$$\Delta H_B = 0,13eV. \quad \text{Eq.4-5}$$

O emprego da hipótese (2) implica necessariamente em que a taxa de emissão da configuração E2(B), na temperatura de pico da linha E4 (T=261K), seja:

$$e_n(B) = 2,51 \times f_m = 200,8s^{-1}.$$

Sabendo-se o valor de  $\Delta H_A$  dado pela tabela (2-2) e empregando-se novamente a equação (1-13) para T=261 K, determina-se a taxa de emissão  $e_n(A)$  nesta temperatura:

$$e_n(A) = 4,5 \times 10^4 s^{-1}.$$

A enorme diferença entre as taxas de emissão das configurações A e B na temperatura do máximo da linha E4 ( $e_n(A) \gg e_n(B)$ ) faz com que o processo esquematizado pela equação (3-7) envolva a emissão simultânea de dois elétrons. Após a liberação do portador em E2(B) segue imediatamente a liberação do portador em E2(A). Por conseguinte, como no caso do defeito H2 em CdTe tipo-p descrito no capítulo 2, a taxa emissiva  $e_n(B)$ , na temperatura em questão, é a determinante da velocidade em que a reação (3-7) se processa. Logo, a contribuição de E2(B) para a amplitude da linha E4 é duas vezes o que seria esperado para uma transição envolvendo um único elétron. Matematicamente, a afirmação anterior se expressa multiplicando por dois as frações de ocupação de E2(B) calculadas pela equação (3-5) ao final de cada período de preenchimento. Este cálculo é feito corrigindo-se as taxas de captura em (4-1) unicamente em função do aumento da velocidade térmica média dos portadores de carga (equação 1-5). Essas grandezas a T=261 K são  $c_n(A) = 8,4 \times 10^4 s^{-1}$  e  $c_n(B) = 267,6s^{-1}$ .

O ajuste dos dados experimentais de E4 (figura 4-2) foi realizado segundo o método dos mínimos quadrados. Da hipótese (2) os parâmetros livres utilizados foram a taxa de captura  $c_n(P)$  do defeito E4(P) e as constantes



de proporcionalidade entre as frações de ocupação de E2(B),  $\beta(E2)$ , e E4(P),  $\beta(P)$ , e as amplitudes de “DLTS”. Os valores desses parâmetros que propiciam um melhor ajuste são:

$$\begin{aligned} c_n(P) &= 1,49 \times 10^4 \text{ s}^{-1} \\ \beta(E2) &= 0,18, \\ \beta(P) &= 0,47. \end{aligned} \quad \text{Eq.4-6}$$

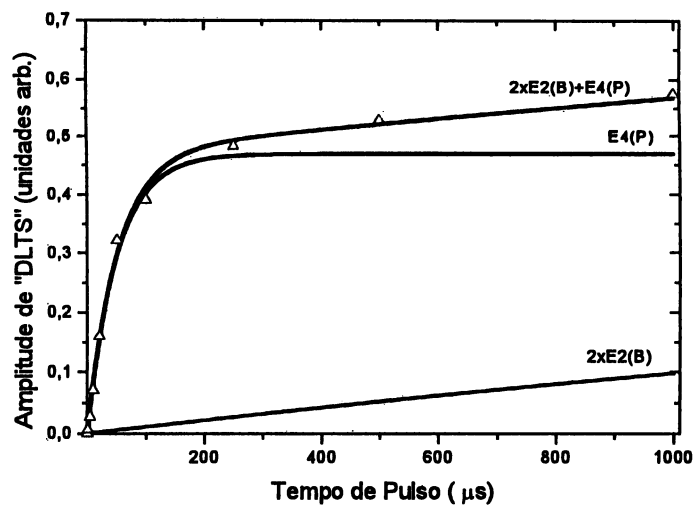


Figura (4-2). Amplitude medida do pico de “DLTS” para a linha E4( $\Delta$ ) como função da duração do pulso  $t_p$  comparada com a linha contínua representando a curva teórica.

O resultado para  $c_n(P)$  é coincidente com o previamente estimado para E4(P) por Barbot et al (1995).  $\beta(E2)$  é característico do defeito responsável pelo aparecimento da linha E2 e da não saturação da linha E4, pois, pela equação (1-31), depende diretamente da concentração  $N_T$  dessas armadilhas. Sua variação entre os dois ajustes é compatível com o aumento da capacitância da junção no intervalo de 187 K e 261 K, como se depreende da curva tracejada na figura (2-4).

Conhecida a taxa de emissão  $e_n(B)$  para a temperatura do pico da linha E4, a equação (1-13) revela uma segunda expressão da forma de (4-4):

$$\ln[\sigma_B \chi_B] = -52,7 + 44,5 \Delta H_B. \quad \text{Eq.4-7}$$

Arbitrando-se uma captura adiabática para o segundo elétron, conhecido  $\sigma_B$  de (4-2), da relação (4-7) chega-se a uma segunda estimativa para a entalpia de ativação de E2(B),

$$\Delta H_B = 0,14 eV. \quad \text{Eq.4-8}$$

É interessante ressaltar que os resultados (4-5) e (4-8) têm origens independentes, pois nascem de pressupostos diferentes. Diante da precisão experimental dos dados constituem, na verdade, valores iguais. Este fato não é senão uma demonstração clara da validade das hipóteses fundamentais (1) e (2).

As equações (4-5) e (4-7) formam um sistema linear cujas incógnitas são o pré-fator emissivo e a entalpia de ativação de E2(B). Sua solução fornece um valor para  $\sigma_B \chi_B$  e para  $\Delta H_B$  na mesma ordem de grandeza dos apresentados em (4-2), (4-5) e (4-6). Esse resultado evidencia o caráter realmente adiabático ( $\Delta S = 0$ )\* do processo de captura do segundo elétron (transição do estado de carga do defeito de  $(n-1)$  para  $(n-2)$ ). Por conseguinte, o processo descrito pela reação (3-2), em contraste de (3-1), não altera os modos de vibração da rede cristalina, ou, mais laconicamente, *não envolve fônons*.

A independência com a temperatura das seções de captura tanto de E2(A) quanto de E2(B) em (4-2), claramente demonstrada pelo ajuste de E4 (figura 4-2), mais que indicar a inexistência de barreiras térmicas para a ativação desses processos, evidencia que possivelmente não há mudança de

---

\* Não se deve esquecer que a entropia de ionização é a quantização da relaxação dos *modos de vibração* dos átomos da rede cristalina pela presença do portador de carga no sítio defeituoso (Van Vechten e Thurmond, 1976) e resulta do acoplamento *não linear* elétron-fônon ( ver capítulo 1).

configuração do sistema no *sentido expresso pela aproximação de Born-Oppenheimer*\* (ver capítulo 1). Uma consequência fundamental das seções de captura de E2(A) e E2(B) não serem termicamente ativadas está em garantir que as entalpias de ativação  $\Delta H_A$  (tabela 2-2) e  $\Delta H_B$  (4-5) (4-8) representam verdadeiramente as energias com que o primeiro e segundo elétrons, respectivamente, ligam-se ao sítio defeituoso. Far-se-á na seqüência uma discussão menos superficial deste problema.

Como evidenciado em (4-3), a transição ilustrada por (3-1) envolve uma *variação de entropia considerável*\*\* . Pelos argumentos constantes no parágrafo precedente, segue que esta entropia não pode ser interpretada como devido a qualquer modificação na coordenada configuracional (capítulo 1) do defeito para a captura do primeiro portador de carga. Ela deve refletir uma grande modificação na distribuição da população de fônons dos diversos níveis vibrônicos do sistema, fenômeno que se encontra além das parcas possibilidades de análise da aproximação harmônica (linear) (deste modo o processo (3-1) é configuracionalmente semelhante a captura do primeiro buraco no diagrama apresentado por Zoth e Schröter para o defeito H2 em CdTe tipo-p (ver capítulo 2)) . Entretanto, isso de modo algum exclui a possibilidade de que a temperatura maiores que 261 K o sistema não sofra uma transição de configuração dirigida por tão elevada variação entrópica, seguindo a teoria proposta por Branz e Crandall (1989). Numa linha termodinâmica de pensamento, esses autores argumentam que elevadas entropias de ionização de um determinado estado de carga de um defeito podem minimizar, a partir de uma temperatura crítica, sua energia livre de formação em uma configuração específica que se torna, então, o estado

---

\* Uma variação de configuração para a transição  $D^{(n)} \rightarrow D^{(n-1)}$  não é totalmente impossível. Se a relaxação elástica for extremamente elevada de modo que as parábolas para os dois estados de carga acima se cruzem na região próxima ao estado de equilíbrio da nova configuração, a barreira elástica para a captura, durante todo o intervalo de medida, sempre será  $E_d \ll kT$ . Entretanto, como tal possibilidade só seria factível de comprovação através da realização de medidas óticas (para verificar-se o desvio de Franck-Condon), admitimos uma hipótese mais simples que é a invariança da coordenada configuracional para a primeira captura.

\*\* Recentemente mediu-se com "DLTS" em CdTe tipo-p, entropias de ionização extremamente elevadas que não resultaram em seções de captura termicamente ativadas (Szatkowski et al, 1994).

estável do sistema. Aplicadas ao presente caso, estas idéias podem significar que a partir de uma temperatura específica (seguramente maior que 261 K), determinada configuração do defeito no estado de carga  $(n-1)$  torne-se o estado fundamental para o período de relaxação, o que implicaria no desaparecimento da transição (3-1).

Da comparação entre o valor da entalpia de ativação de E2(B) em (4-5), (4-8) e a entalpia de ativação medida para E2(A) (tabela 2-2), fica absolutamente claro que a energia de correlação para o defeito considerado é positiva ( $U$  positivo, capítulo 1). Ou seja, o primeiro elétron liga-se mais fortemente ao potencial gerado pela armadilha que o segundo. Quanto à transição descrita pela reação (3-7) para o ajuste de E4, uma transição envolvendo dois elétrons que não se origina de um sistema com energia de Hubbard negativa, o defeito detectado em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  tipo-n comporta-se da mesma maneira que o relatado em CdTe tipo-p (ver capítulo 2; Zoth e Schröter, 1988). Contudo, há uma diferença fundamental entre os dois casos: enquanto que no defeito estudado por Zoth e Schröter a emissão lenta da configuração B advém da barreira térmica para a captura do segundo buraco (transição de carga  $D^{(n+1)} \rightarrow D^{(n+2)}$ ), no presente ela provém da diminuição simultânea da seção de captura e da entalpia de ativação para os defeitos nesta configuração (estado de carga  $D^{(n-2)}$ ) relativamente aos valores atribuídos para tais grandezas em E2(A). São justamente estes novos  $\sigma$  e  $\Delta H$  que caracterizam o estado de carga  $D^{(n-2)}$  como uma outra configuração de uma mesma armadilha e que fazem as emissões de E2(B) serem detectadas a temperaturas relativamente altas, dificultando a associação entre a queda da linha E2 e o aumento da linha E4 com o incremento do tempo de pulso (no defeito H2 do CdTe tipo-p esta associação é direta).

A peculiaridade acima é o fato mais importante que emerge da análise dos dados experimentais: como não há indícios da ocorrência de uma grande relaxação elástica na transição entre as configurações A e B (ausência de dependência térmica da seção de captura  $\sigma_B$  e não variação da entropia de ionização ( $\Delta S_B = 0$ )), depreende-se que a distinção entre E2(A) e E2(B) seja determinada exclusivamente pela variação da probabilidade de captura em

virtude da presença do primeiro elétron ligado ao defeito. Assim, as configurações acima têm uma conceituação diferente daquela expressa no capítulo 1, refletindo, apenas, a diferença na cinética de captura e emissão dos diversos estados de carga de um mesmo defeito quando estudados via “DLTS”. É patente que esse fato implicaria numa dependência anômala com o comprimento do tempo de pulso sempre que for possível pesquisar, via “DLTS”, as várias capturas em seqüência de uma armadilha. Nesse sentido o modelo desenvolvido no capítulo 3 apresenta uma característica bastante geral. Fenômenos semelhantes aos encontrados por Barbot et al. para as linhas E2 e E4 são dificilmente observados não porque são raros os defeitos possuidores de diversos estados de carga, mas sim porque é muito difícil pelo método experimental de junções ter-se acesso a mais que um desses estados (além de tudo, quando tal acesso é possível, as transições de carga devem ser suficientemente lentas para viabilizar sua detecção (Ferrari et al, 1996)).

A perspectiva de que uma captura sem produção significativa de fônons altere de maneira drástica a seção de captura de um defeito abre novas alternativas para os modelos que tentam explicar a cinética de captura e emissão de defeitos extensos (ver capítulo 1). Como tais imperfeições da rede cristalina são passíveis de aprisionar vários portadores de carga, é possível de que a cada nova captura a probabilidade de captura diminua descontinuamente, a semelhança do constatado para a transição  $D^{(n-1)} \rightarrow D^{(n-2)}$  aqui estudada. Ou seja, a interação devido aos portadores ligados ao sítio defeituoso pode produzir uma alteração na taxa de captura de um defeito extenso que não se expresse por uma função monótona da fração de ocupação. Na eventualidade deste fenômeno, a presença do termo exponencial na primeira parcela de (1-34) perde completamente o sentido. Um novo método, provavelmente baseado numa generalização do modelo apresentado no capítulo 3, far-se-ia então necessário para a solução deste tipo de problema.

Por fim, é interessante comentar o aparente crescimento linear de E2(B) com o comprimento do tempo de pulso observado na figura (4-2). Este simplesmente se origina do grande valor da taxa de emissão  $e_n(A)$  na

temperatura do pico de E4 ( $T=261$  K): como  $\sigma_n(B)$  é independente da temperatura, um elevado valor para a taxa de emissão de A representa menos defeitos nesta configuração e, conseqüentemente, um crescimento lento dos defeitos na configuração B. Desta forma, o crescimento exponencial de E2(B) seria revelado apenas para longos pulsos de preenchimento ( $t_p \gg 1000 \mu s$ ).

## 5. Conclusão

No capítulo 1 desta dissertação são discutidos os conceitos fundamentais da teoria dos níveis profundos, apresentando-se uma introdução à técnica de “DLTS” e analisando-se a cinética de captura e emissão de defeitos pontuais e extensos à luz do princípio do balanço detalhado.

No capítulo 2 são apresentados dois casos clássicos na literatura de defeitos com dependência não usual em relação ao comprimento do tempo de pulso da medida de “DLTS”, discutindo-se rapidamente os modelos propostos para sua explicação. Em seguida, introduz-se os resultados experimentais obtidos por Barbot et al. em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  tipo-n, que igualmente apresentam características de captura singulares e inéditas. Explicar estes resultados é a motivação da presente dissertação.

No capítulo 3 desenvolve-se matematicamente o modelo de um defeito com duas configurações controladas por seus dois estados de carga, estudando, pelo princípio do balanço detalhado, a variação temporal da fração de ocupação configuracional em cada etapa de uma medida de “DLTS”. Vê-se que a expressão utilizada nos modelos do capítulo 2 é caso particular das relações aqui obtidas.

Finalmente, no capítulo 4, aplica-se o modelo estudado no capítulo anterior para explicar os dados experimentais observados por Barbot et al. Deste estudo emergem alguns resultados interessantes que são discutidos comparativamente à teoria apresentada no capítulo 1.

A concordância entre as previsões teóricas e os dados experimentais, bem como a coerência dos resultados emergentes da aplicação do modelo, demonstram de maneira cristalina que o arcabouço teórico descrito no capítulo 3 e as hipóteses básicas de sua aplicação enunciadas no capítulo 4, explicam a dependência temporal das linhas E2 e E4 com o comprimento do tempo de pulso.

Da análise feita no capítulo 4, depreende-se que o defeito E2 observado por Barbot et al. em  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  tipo-n apresenta características similares ao

defeito H4 estudado por Zoth e Schröter em CdTe tipo-p. Contudo, há peculiaridades que distinguem claramente os dois fenômenos. As taxas de captura para as configurações A e B são muito maiores no CdTe que no  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ . Isso faz com que o crescimento das amplitudes da linha E2(A) para pequenos comprimentos de pulso seja observado, enquanto que a linha H4(A) satura mesmo para os menores pulsos disponíveis.

A distinção entre as configurações A e B no defeito H4 faz-se através de uma intensa relaxação elástica, diferente do defeito E2, no qual ela está ligada simplesmente ao estado de carga do sítio defeituoso: a captura do primeiro elétron diminui significativamente a seção de captura para o segundo e a repulsão eletrostática entre os dois portadores ligados reduz a energia de ativação para a emissão. São estes dois fatos somados que geram a linha E2(B) e determinam sua observação somente a temperaturas elevadas.



## ***Apêndice A***

Constantes utilizadas para o  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  segundo Barbot (1988):

$\varepsilon_r = 12,5$  (constante dielétrica);

$m_e^* = 0,068m_0$  ( $m_0$ : massa do elétron livre);

$N_c = 8,525 \times 10^{13} \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$  (densidade de estados na banda de condução);

$\langle v_n^{th} \rangle = 2,58 \times 10^6 \times T^{1/2} \text{ cm/s}$  (velocidade térmica média dos elétrons).

## Apêndice B

Dedução da relação (2-1).

Seja o processo descrito pela equação (2-2):

$$D^n + 2h \xrightarrow{c_p(A)} D^{n+1} + h \xrightarrow{c_p(B)} D^{n+2}, \quad c_p(A) \gg c_p(B)$$

onde o estado de carga  $D^{n+1}$  é notado como A e o estado  $D^{n+2}$  como B, sendo  $c_p(A)$  e  $c_p(B)$  suas respectivas taxas de captura. Pela condição  $c_p(A) \gg c_p(B)$ , pode-se considerar que no início do pulso todos os defeitos estão no estado A. Assim, a equação que descreve a evolução temporal das frações de ocupação de A e B no transcorrer deste período (denominado I) é:

$$\frac{df_B^I(t)}{dt} = c_p(B)f_A^I = c_p(B)(1 - f_B^I), \text{ pois } f_A + f_B = 1. \quad \text{Eq.B-1}$$

A solução geral de (B-1) se escreve:

$$f_B^I(t) = 1 - B_1 e^{-c_p(B)t} \text{ para } 0 \leq t \leq t_p. \quad \text{Eq.B-2}$$

$B_1$  é a constante de integração.

Considere, agora, o processo descrito pela equação (2-4):

$$D^{n+2} \xrightarrow{e_n(B)} D^{n+1} + h \xrightarrow{e_n(A)} D^n + 2h, \quad e_n(A) \gg e_n(B)$$

onde  $e_n(A)$  e  $e_n(B)$  são as taxas de emissão de A e B respectivamente. A evolução temporal das frações de ocupação, neste período denominado II, é dada (pela condição  $e_n(A) \gg e_n(B)$ ) resolvendo-se a equação:

$$\frac{df_B^{\text{II}}}{dt} = -e_n(B)f_B^{\text{II}}. \quad \text{Eq.B-3}$$

A solução geral de (B-3) é:

$$f_B^{\text{II}} = B_2 e^{-e_n(B)t} \text{ para } 0 \leq t \leq t_i. \quad \text{Eq.B-4}$$

$B_2$  é a constante de integração.

A sistemática de medida de “DLTS” é um processo no qual a fração de ocupação ao final do período de pulso é igual a fração do início do intervalo de relaxação e vice-versa. Aplicando-se estas condições de continuidade, as constantes de integração são determinadas:

$$f_B^{\text{I}} \Big|_{t=t_p} = f_B^{\text{II}} \Big|_{t=0},$$

o que resulta,

$$- B_1 e^{-e_p(B)t_p} = B_2. \quad \text{Eq.B-5}$$

$$f_B^{\text{I}} \Big|_{t_p=0} = f_B^{\text{II}} \Big|_{t=t_i},$$

o que leva a,

$$- B_1 = B_2 e^{-e_n(B)t_i}. \quad \text{Eq.B-6}$$

Resolvendo-se o sistema de equações (B-5) e (B-6), a constante  $B_1$  é deduzida:

$$B_1 = \frac{1 - e^{-e_p(B)t_i}}{1 - e^{-e_p(B)t_i - e_p(B)t_p}}. \quad \text{Eq.B-7}$$

Assim,  $f_B^I(t_p)$  fica determinado:

$$f_B^I(t_p) = 1 - f_A^I = \frac{1 - \text{Exp}[-c_p(B)t_p]}{1 - \text{Exp}[-e_p(B)t_i - c_p(B)t_p]}, \quad \text{Eq.B-8}$$

que é a própria equação (2-1).

## ***Apêndice C***

Nas páginas seguintes segue-se o artigo publicado no *Physical Review B* (vol.53, pág. 7805, ano 1996), que foi motivado pela pesquisa aqui apresentada.

# Model and results for a deep level with two different configurations in $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$

M. Koehler and E. F. Ferrari

*Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba Paraná, Brazil*

J. F. Barbot\*

*The Case School of Engineering, Case Western Reserve University, 10900 Euclid Avenue, Cleveland, Ohio 44106-7204*

I. A. Hümmelgen

*Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19081, 81531-990 Curitiba Paraná, Brazil*

(Received 20 September 1995)

We consider a model for a defect which presents two distinct configurations at two different states of charge and discuss its behavior as observed via deep-level transient spectroscopy (DLTS) experiments. A general solution is obtained for the occupation fractions of the defect at each of both possible configurations. The obtained results are applied to explain the unusual dependence of DLTS line amplitudes as a function of filling pulse length in  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$  submitted to ion implantation.

## I. INTRODUCTION

Defect induced deep levels is an investigation subject whose development has been strongly enhanced by the deep-level transient spectroscopy (DLTS) technique. Apart from simple cases, many examples of intricate unusual phenomena observed using this technique and associated with charge state controlled metastable defects are reported in the literature.<sup>1-8</sup> This unusual behavior has its origin, for example, due to the strong coupling to the lattice, to negative correlation energy (negative  $U$  center), and to entropy driven spontaneous configurational changes that can be observed at a critical temperature.

In CdTe, defects with an unusual dependence between DLTS line amplitude and filling pulse length has been reported.<sup>3,5</sup> Zoth and Schröter<sup>3</sup> observed a multiple charged defect in  $p$ -CdTe: two DLTS lines corresponding to two different configurations were observed. They found a relation between occupation fractions for both configurations, similar to a previously reported behavior observed in InP.<sup>1</sup> Hümmelgen and Schröter<sup>5</sup> observed deformation induced defects in  $p$ -CdTe whose DLTS line presents a decreasing amplitude with increasing filling pulse length. A similar behavior has been observed in  $n$ -type  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ , by Barbot *et al.*<sup>8</sup> They investigated samples containing dislocation loops generated by ion implantation and found two lines, labeled  $E2$  and  $E4$ , with unusual dependence between their amplitudes and the filling pulse length. The amplitude of line  $E2$  rises with increasing filling pulse time up to a maximum at approximately  $10\ \mu\text{s}$  and decreases for longer filling pulse times. The amplitude of line  $E4$  behaves like a point defect for filling pulses of duration lower than  $1000\ \mu\text{s}$ . However, for longer filling pulses its amplitude does not saturate as expected for point defects (see Fig. 1).

We consider a defect with two charge states, as well as the finite capture rates for both defect configurations, and discuss the implications for each phase of a DLTS measurement.

We successfully apply our model to explain the results presented by Barbot *et al.*<sup>8</sup> and obtain the expressions used

by Levinson *et al.*,<sup>1</sup> and Zoth and Schröter,<sup>3</sup> as a particular case.

## II. MODEL

The unusual dependence of the DLTS amplitude of lines  $E2$  and  $E4$  with the filling pulse can be explained by considering them as two distinct configurations of the same defect in different states of charge. We assume that this deep level can capture two electrons; DLTS line  $E2$  corresponds to the emission of the fraction of defects occupied by one carrier [called  $E2(A)$ ] and the nonsaturation of line  $E4$  originates from the emission of the fraction filled with two electrons [ $E2(B)$ ]. Further dependence of  $E4$  maximum amplitude with the filling pulse length  $t_p$ , which clearly presents neither a pointlike nor an extendedlike character, results from the superposition of two independent emissions: one of a point defect and the other of the simultaneous emissions of the two electrons in  $E2(B)$ .

The kinetics of the transition between the two configura-

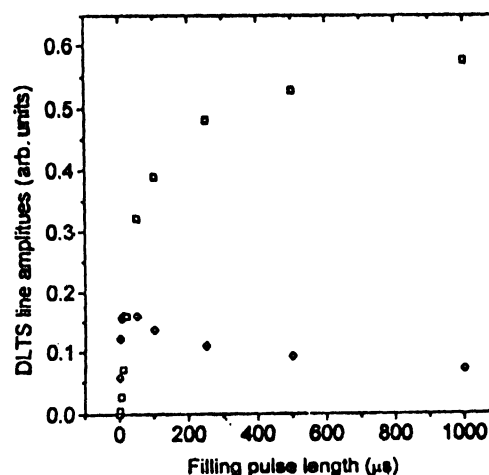
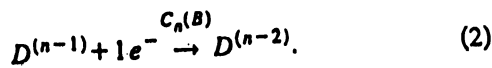
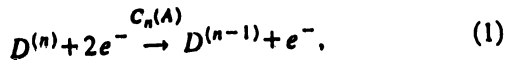


FIG. 1. Variation of DLTS amplitude with filling pulse length  $t_p$  for  $E2$  ( $\diamond$ ) and  $E4$  ( $\square$ ) as obtained by Barbot *et al.* (Ref. 8).

ions  $[E2(A) \leftrightarrow E2(B)]$  is driven by the capture and emission of the second carrier. Therefore, the activation enthalpies measured by DLTS are considered as real binding energies of the captured electrons; i.e., the transition is not thermally activated.

The following description assumed that the magnitude of the depletion layer motion is large compared to the Debye length. This ignores any effects due to the inhomogeneities of the free-carrier distribution in the transition region.<sup>11</sup> During the filling pulse the thermodynamically stable configuration is the one with two captured carriers. Calling the unspecified initial value of the charge state  $n$ , the capture rate of the first charge carrier  $c_n(A)$ , and the capture rate of the second charge carrier  $c_n(B)$ , the system proceeds according to the following reaction:



In the filling period (denoted by  $I$ ), the temporal variation of the defect occupation fractions with one electron  $f_A^I$  and with two electrons  $f_B^I$  is governed by the coupled differential equations

$$\frac{\partial f_A^I}{\partial t} = c_n(A)(1 - f_A^I - f_B^I) - c_n(B)f_A^I, \quad (3)$$

$$\frac{\partial f_B^I}{\partial t} = c_n(B)f_A^I.$$

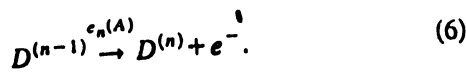
The general solution of this system is

$$f_A^I(t) = B_1 e^{-c_n(B)t} + \frac{c_n(A)B_2}{c_n(B)} e^{-c_n(A)t}, \quad (4)$$

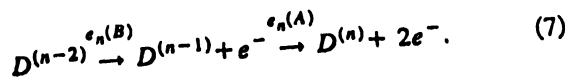
$$f_B^I(t) = 1 - B_1 e^{-c_n(B)t} - B_2 e^{-c_n(A)t}, \quad (5)$$

where  $B_1$  and  $B_2$  are constants and  $0 \leq t \leq t_p$ .

During the relaxation time ( $t_i = (1/f) - t_p$ , where  $f$  is pulse repetition frequency) the defect returns to its original state of charge  $n$ . If it is initially occupied by one electron it emits the captured charge carrier at emission rate  $e_n(A)$  following the process



Instead, if it binds two carriers, the defect emits any charge carrier at emission rate  $e_n(B)$  and the next one at emission rate  $e_n(A)$ , following the reaction



In the relaxation period (denoted by  $II$ ), the defect occupation fractions with one electron  $f_A^{II}$  and with two electrons  $f_B^{II}$  satisfies the following system of differential equations:

$$\frac{\partial f_A^{II}}{\partial t} = e_n(B)f_B^{II} - e_n(A)f_A^{II}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial f_B^{II}}{\partial t} = -e_n(B)f_B^{II}.$$

The general solution of (8) is

$$f_A^{II}(t) = \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} B_3 e^{-e_n(B)t} + B_4 e^{-e_n(A)t}, \quad (9)$$

$$f_B^{II}(t) = B_3 e^{-e_n(B)t}, \quad (10)$$

where  $B_3$  and  $B_4$  are constants and  $0 \leq t \leq t_i$ .

The constants  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ , and  $B_4$  are determined by the conditions imposed by the DLTS measurement procedure: a periodical sequence of filling pulses followed by relaxation time. The initial state of the relaxation period is the final state of the filling period and vice versa.

The occupation fractions of configurations  $A$  and  $B$  at the beginning of period  $II$  are equal to the occupation fractions at the end of period  $I$ . Applying this condition of continuity,

$$f_A^{II}|_{t_i=0} = f_A^I(t_p),$$

$$f_B^{II}|_{t_i=0} = f_B^I(t_p),$$

we obtain

$$B_3 = f_B^I(t_p)$$

and

$$B_4 = f_A^I(t_p) - \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} f_B^I(t_p).$$

Thus, substituting in Eq. (9) and in Eq. (10) one obtains the following result:

$$f_A^{II}(t) = f_A^I(t_p) e^{-e_n(A)t} + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} f_B^I(t_p) \times [e^{-e_n(B)t} - e^{-e_n(A)t}], \quad (11)$$

$$f_B^{II}(t) = f_B^I(t_p) e^{-e_n(B)t}, \quad (12)$$

where  $0 \leq t \leq t_i$ .

Similarly, the occupation fractions of configurations  $A$  and  $B$  at the beginning of period  $I$  are equal to the occupation fractions at the end of period  $II$ . Again, applying this condition of continuity,

$$f_A^I|_{t_p=0} = f_A^{II}(t_i),$$

$$f_B^I|_{t_p=0} = f_B^{II}(t_i),$$

we obtain the following system of linear algebraic equations for  $B_1$  and  $B_2$ :

$$\begin{aligned}
& \left[ (1 - e^{-e_n(A)t_i - c_n(B)t_p}) + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} (e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}) e^{-c_n(B)t_p} \right] B_1 \\
& + \left[ \frac{c_n(A)}{c_n(B)} (1 - e^{-e_n(A)t_i - c_n(A)t_p}) + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} (e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}) e^{-c_n(A)t_p} \right] B_2 \\
& = \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} (e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}), \quad (13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (1 - e^{-e_n(B)t_i - c_n(B)t_p}) B_1 + (1 - e^{-e_n(B)t_i - c_n(A)t_p}) B_2 \\
& = (1 - e^{-e_n(B)t_i}). \quad (14)
\end{aligned}$$

Solving this system of equations,  $B_1$  and  $B_2$  are determined:

$$B_1 = \frac{c_1 b_2 - c_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad (15)$$

$$B_2 = \frac{a_1 c_2 - a_2 c_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad (16)$$

where  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $c_1$ , and  $c_2$  are the following parameters:

$$a_1 = 1 - e^{-e_n(B)t_i - c_n(B)t_p}, \quad (17)$$

$$b_1 = 1 - e^{-e_n(B)t_i - c_n(A)t_p}, \quad (18)$$

$$c_1 = 1 - e^{-e_n(B)t_i}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned}
a_2 = & (1 - e^{-e_n(A)t_i - c_n(B)t_p}) + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} (e^{-e_n(B)t_i} \\
& - e^{-e_n(A)t_i}) e^{-c_n(B)t_p}, \quad (20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
b_2 = & \frac{c_n(A)}{c_n(B)} (1 - e^{-e_n(A)t_i - c_n(A)t_p}) \\
& + \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} (e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}) e^{-c_n(A)t_p}, \quad (21)
\end{aligned}$$

$$c_2 = \frac{e_n(B)}{e_n(A) - e_n(B)} (e^{-e_n(B)t_i} - e^{-e_n(A)t_i}), \quad (22)$$

replacing this solution in the expressions for  $f_A^i(t_p)$  in Eq. (4) and for  $f_B^i(t_p)$  in Eq. (5), we can find the occupation probabilities of the states A and B at the end of the filling pulse as a function of capture rates [ $c_n(A)$  and  $c_n(B)$ ], emission rates [ $e_n(A)$  and  $e_n(B)$ ], filling pulse length  $t_p$  and relaxation time  $t_i$ .

As a particular case, for high values of  $c_n(A) > 10^7 \text{ s}^{-1}$ , we find the same formula presented by Refs. 1 and 3, in the limit  $c_n(A) \rightarrow \infty$ :

$$f_B^i(t_p) = 1 - f_A^i(t_p) = \frac{1 - \exp[-c_n(B)t_p]}{1 - \exp[-e_n(B)t_i - c_n(B)t_p]}. \quad (23)$$

### III. APPLICATION

In this section we shall apply the model to describe the anomalous behavior of lines E2 and E4 identified by Barbot *et al.*<sup>8</sup> in  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ .

We assume that line E2 corresponds to the process described by Eq. (6) and that line E4 corresponds to the summation of the process described by Eq. (7) and the emission from another pointlike defect with usual dependence with the filling pulse length.

We explain the behavior of lines E2 and E4 using our model supposing that (i) line E2 is associated with configuration E2(A); and (ii) line E4 results from the superposition of configuration E2(B) and another pointlike defect labeled E4P.

In the fitting of E2(A), we adjust Eq. (4) for  $t = t_p$ , the constants  $B_1$  and  $B_2$  given by Eqs. (15) and (16), and the emission rate,

$$e_n(A) = 2.51 \times f = 200.8 \text{ s}^{-1}$$

determined by the correlation used in the DLTS system. In this way we obtain the following values for the capture and emission rates at 187 K:

$$c_n(A) = 7 \times 10^5 \text{ s}^{-1},$$

$$c_n(B) = 230 \text{ s}^{-1},$$

$$e_n(B) = 15 \text{ s}^{-1}.$$

Employing the relation (A1) presented in the Appendix, we derived the capture cross sections of E2(A) and E2(B):

$$\sigma_A = 2.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2,$$

$$\sigma_B = 8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2.$$

The comparison between  $\sigma_A$  and the prefactor for the E2 emission rate, obtained by Barbot *et al.*<sup>8</sup> as  $\sigma_A \chi_A = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ , yields the entropy of ionization,

$$\Delta S_A = 2.6 \times 10^{-4} \text{ eV/K}.$$

This value lies in the range of estimates and measurements of  $\Delta S$  in other semiconductors at higher temperatures.<sup>9,10</sup>



Supposing  $\Delta S_B = 0$  and using the values of  $e_n(B)$  and  $\sigma_B$  from the fitting of line  $E2(A)$  we obtain from Eq. (A2):

$$\Delta H_B = 0.134 \text{ eV.}$$

We ascribe the anomalous dependence of line  $E4$  amplitudes on the filling pulse to the sum of two contributions:<sup>8</sup> the characteristic emissions of an isolated point defect ( $E4P$ ) and the simultaneous emissions of the two electrons in  $E2(B)$ . In other words, we suppose that at the temperature of the peak of line  $E4$  ( $T=261$  K), the emission rate of configuration  $B$  is

$$e_n(B)|_{T=261 \text{ K}} = 2.51 \times f = 200.8 \text{ s}^{-1}.$$

Applying, for  $\Delta H_A = 0.27$  eV,<sup>8</sup> the formula (A.2) in the Appendix at  $T=267$  K, we obtain

$$e_n(A)|_{T=261 \text{ K}} = 4.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}.$$

Since  $e_n(A)|_{T=261 \text{ K}} \gg e_n(B)|_{T=261 \text{ K}}$ , the transition described by Eq. (7) is a two-electron emission; the emission of the electron from  $E2(A)$  occurs immediately after the emission of the electron from  $E2(B)$ . As in the case described by Ref. 3, the  $E2(B)$  emission rate is the limiting step. Therefore, the contributions of  $E2(B)$  to the amplitude of line  $E4$  are twice what is expected for a single-electron emission [ $2 \times f_B^I(t_p)$ , given by Eq. (5)]. Supposing again  $\Delta S_B = 0$  and using the values of  $e_n(B)|_{T=261 \text{ K}}$  and  $\sigma_B$  from the fitting of line  $E2(A)$ , we obtain, from Eq. (A.2),

$$\Delta H_B = 0.144 \text{ eV.}$$

Therefore, the resulting values for configuration  $B$  parameters are comprehended in the intervals

$$\sigma_B \chi_B \sim 10^{-20} - 10^{-21} \text{ cm}^2,$$

$$\Delta H_B \sim 0.13 - 0.15 \text{ eV.} \quad (24)$$

Comparing the above values for  $\Delta H_B$  with the activation enthalpy for configuration  $A$  ( $\Delta H_A = 0.27$  eV),<sup>8</sup> it is clear that in the positive- $U$  ordering of this defect<sup>12</sup> the first electron is more strongly bounded than the second. In this regard, our deep level behaves like the one already observed by Zoth and Schröter.<sup>3</sup>

In Figs. 2 and 3 we show the fitted curves for lines  $E2$  and  $E4$ . The observed apparent linear-increase of  $f_B^I(t_p)$  with the filling pulse of Fig. 3 has its origin in the great value of  $e_n(A)|_{T=261 \text{ K}}$ : as  $e_n(B)$  is temperature independent, a faster emission rate of configuration  $A$  represents less defect in this configuration and a slower increase of defects in configuration  $B$ . Hence, the exponential growth of  $f_B^I(t_p)$  would be revealed only for long filling pulses ( $t_p \gg 1000 \text{ } \mu\text{s}$ ).

#### IV. CONCLUSION

This article is divided into two complementary parts. First, in Sec. II, we describe a model for a defect which presents two configurations determined by its state of charge. Configuration  $A$  corresponds to the fraction of defects occupied by one carrier and configuration  $B$  corresponds to the one occupied by two carriers. We find the expressions for the occupation fractions of each configuration during the two

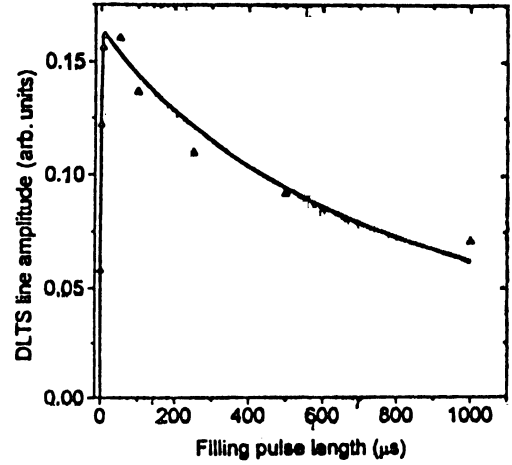


FIG. 2. DLTS line  $E2$  ( $\Delta$ ) as a function of pulse length  $t_p$  and a continuous line representing the theoretical curve according to Eq. (6) [ $E2(A)$ ].

phases of a DLTS measurement: filling pulse time and relaxation time. Finally, we show that the relation presented by Levinson *et al.*<sup>1</sup> and used by Zoth and Schröter<sup>3</sup> is a particular case of our expressions.

Second, in Sec. III, we apply our model to explain the unusual dependence of lines  $E2$  and  $E4$  on filling pulse length, observed by Barbot *et al.*<sup>8</sup> in  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ . The line  $E2$  originates from the electron emission of the defects in configuration  $A$  and the line  $E4$  from the superposition of two independent emissions: the two electrons from the defects in configuration  $B$  and the electron from another point-like defect. This application yields an estimation of the capture cross sections for both configurations and also the activation enthalpy for configuration  $B$ .

What emerges from our analysis is the clear evidence that the defect observed by Barbot *et al.* has the same behavior as that described by Zoth and Schröter. The main difference between the two cases is in the values of the capture rates: the defect in  $p$ -type  $\text{CdTe}$  has capture rates for configurations  $A$  and  $B$  higher than that ones in  $\text{Hg}_{0.3}\text{Cd}_{0.7}\text{Te}$ . Following

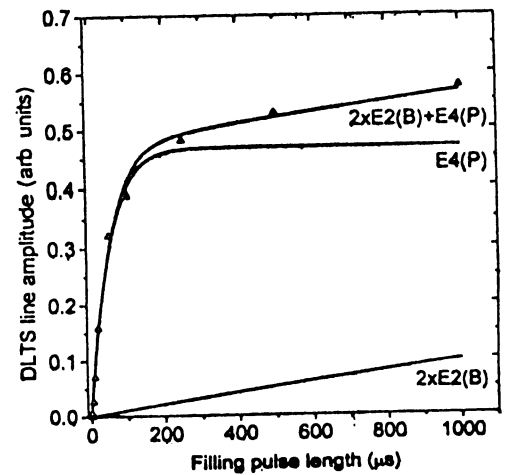


FIG. 3. DLTS line  $E4$  ( $\Delta$ ) as a function of pulse length  $t_p$ , compared with a continuous line representing the theoretical curve. The line  $E4(P)$  is obtained by taking the DLTS line amplitude proportional to  $[1 - \exp(-t_p/\tau_c)]$  with  $\tau_c = 5 \times 10^{-3} \text{ s}$ .

... this are other consequences: (i) In the case of Barbot, the increase of the amplitudes of line  $E2(A)$  with short filling pulse length is observed, whereas, in the case of Zoth and Schröter, the line  $H4(A)$  reached its maximum value even for the shortest available pulse length. (ii) The line  $E2(B)$  is detectable only at a relatively high temperature that makes the increase of its occupation fraction seem linear even for the longest filling pulse available. Therefore, the association of the unusual behavior for line  $E2$  with that for line  $E4$  is not direct. It depends on a detailed analysis under the scope of our theory.

## APPENDIX

The capture rates of the two configurations are related to their capture cross sections ( $\sigma_A$  and  $\sigma_B$ ) by the equation

$$c_n = \sigma n \langle v_{th} \rangle, \quad (A1)$$

where  $n$  is the density of majority free carriers and  $\langle v_{th} \rangle$  their the mean thermal velocity. In addition, the emission rates are given by the relationship

$$e_n = \sigma \chi N_c \langle v_{th} \rangle e^{-\frac{\Delta H}{kT}}, \quad (A2)$$

where  $N_c$  is the effective density of states in the conduction band,

$$\chi = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right), \quad (A3)$$

$\Delta H$  and  $\Delta S$  are the activation enthalpies and entropies of ionization.

\*Permanent address: Laboratoire de Metallurgie Physique, URA 131 CNRS, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.

<sup>1</sup>M. Levinson, M. Stavola, P. Besoni, and W. Bonner, *Phys. Rev. B* **30**, 5817 (1984).

<sup>2</sup>B. Hamilton, A. R. Peaker, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1627 (1988).

<sup>3</sup>G. Zoth and W. Schröter, *Philos. Mag.* **58**, 623 (1988).

<sup>4</sup>H. M. Branz and R. S. Crandall, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2634 (1989).

<sup>5</sup>I. A. Hümmelgen and W. Schröter, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2703 (1993).

<sup>6</sup>N. T. Bagraev, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 61 (1994).

<sup>7</sup>J. Szatkowski, E. Placzek-Popko, A. Hajduśianek, S. Kuźmiński, B. Bieg, and P. Becla, *Acta Phys. Pol. A* **87**, 387 (1995).

<sup>8</sup>J. F. Barbot, I. A. Hümmelgen, P. Girault, and C. Blanchard, *J. Mater. Sci.* **30**, 3471 (1995).

<sup>9</sup>D. Ponds, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 413 (1980).

<sup>10</sup>C. D. Thurmond, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1133 (1975).

<sup>11</sup>G. L. Miller, D. V. Lang, and L. C. Kimerling, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1977**, 377.

<sup>12</sup>G. D. Watkins, in *Radiation Effects in Semiconductors 1976*, edited by N. B. Uri and J. W. Corbett, IOP Conf. Proc. No. 31 (Institute of Physics, London, 1984), p. 95.

## ***Referências Bibliográficas***

Adler, D., *Handbook on Semiconductors* Vol.1. Editado por Paul, W., North-Holland, Amsterdam, New York, Oxford (1982).

Alexander, H., e Teichler, H., *Electronic Structure and Properties of Semiconductors*. Materials Science and Technology, Vol. 4, editado por Schröter, W., VCH, Weinheim, New York, Basil, Cambridge (1991).

Alven, R., *Introduction to Applied Solid State Physics*. Plenum Press, New York, London (1981).

Anderson, P.W., *Phys. Rev. Lett.* 34, 953 (1975).

Aschcroft, N.W., e Mermin, N.D., *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia (1976).

Baraff, G.A., Kane, E.O., e Schluter, M., *Phys. Rev. Lett.* 43, 956 (1979).

Baraff, G.A., Kane, E.O., e Schluter, M., *Phys. Rev. B* 21, 3563 (1980).

Barbot, J.F., *Tese de doutorado*, Universidade de Poitiers (1984).

Barbot, J.F., Kronewitz, J., e Schröter, W., *Appl. Phys. Lett.* 57, 2689 (1990).

Barbot, J.F., *Phys. Stat. Sol. (a)* 124, 513 (1991).

Barbot, J.F., Hümmelgen, I.A., Girault, P., e Blanchard, C., *J. Mat. Scienc.* 30, 3471 (1995).

Blanchard, C., Barbot, J.F., Cahoreau, M., Desoyer, J.C., Le Scoul, D., e Dessus, J.L., *Nucl. Instr. and Meth.* B47, 15 (1990).

Born, M., e Oppenheimer, J.R., *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).

Bourgoin, J., Lanoo, M., *Point Defects in Semiconductors II*. Springer Series in Solid State Science, Vol.35, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1983).

Branz, H.M., e Crandall, R.S., *App. Phys. Lett.* 55, 2633 (1989).

Czputa, R., Feichtinger, H., e Oswald, J., *Solid State Commun.* 47, 223 (1983).

Crawford Jr., J.H., e Slifkin, L.M., *Point Defects in Solids*, Vol.1. Plenum Press, New York (1972).

Dalven, R., *Introduction to Applied Solid State Physics*. Plenum Press, New York (1980).

Feichtinger, H., *Electronic Structure and Properties of Semiconductors*. Materials Science and Technology, Vol. 4, editado por Schröter, W., VCH, Weinheim, New York, Basil, Cambridge (1991).

Ferrari, E. F., Koehler, M., e Hümmelgen, I. A. , submetido à publicação no *Physical Review B*.

Ferenczi, G., e Dozza, L., *Crystal Res. and Technology* 16, 203 (1981).

Gelsdorf, F., e Schröter, W., *Phil. Mag.* 49, L-35 (1984).

Grimmeiss, G.H., *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7, 341 (1977).

Harris, R.D., Newton, J.L., e Watkins, G.D., *Phys. Rev. Lett.* 48, 1271 (1982).

Henderson, B., *Defects in Crystalline Solids*. Edward Arnold (Publishers) Ltd., London (1972).

Hjalmarson, H.P., Vogl, P., e Dow, J.D., *Phys. Rev. Lett.* 44, 810 (1980).

Hubbard, J., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* 276, 238 (1963).

Hümmelgen, I.A., e Schröter, W., *Appl. Phys. Lett.* 62, 2703 (1993).

Koehler, M., Ferrari, E.F., Barbot, J.F., e Hümmelgen, I.A., *Physical Rev. B* 5, 7805 (1996).

Kohn, W., *Solid State Phys.* 5, 257 (1957).

Labusch, R., e Schröter, W., *Dislocation in Solids*. Editado por F.N.R. Nabarro, North Holland Publishing Company, pp. 127-192 (1980).

Lang, D.V., *J. Appl. Phys.* 45, 3023 (1974).

Lax, M., *Phys. Rev.* 119, 1502 (1960).

Leite, J.R., Gonçalves da Silva, C.E.T., *Current Research on Semiconductor Physics*, Vol.1. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (1985).

Levinson, M., Stavola, M., Besomi, P., e Bonner, W.A., *Phys. Rev. B*, 30, 5817 (1984).

Miller, G.L., Lang, D.V., e Kimerling, L.C., *Ann. Rev. Mater. Sci.* pp. 377-448 (1977).

Mayes, I.C., e Robinson, M.N., *An Introduction to Deep Level Transient Spectroscopy*. Bio-Rad Semiconductor Notes, Bio-Rad (1987).

Omling, P., Weber, E.R., Montelius, L., Alexander, H., e Michel, J., *Phys. Rev. B* 32, 6571 (1985).

Pantelides, S.T., *Rev. of Mod. Phys.* 50, No. 4 (1978).

Pons, D., *Appl. Phys. Lett.* 37, 413 (1980).

Pons, D., *J. Appl. Phys.* 55, 3644 (1984).

Quesseir, I., *Diplomarbeit*, Universidade de Göttingen (1988).

Rhoderick, F., *Metal-semiconductor contacts*. Clarendon Press, Oxford (1978).

Sah, C.T., Lorbés, L., Rosier, L.L., e Tash, A.F., *Solid-State Electron.* 13, 759 (1970).

Sah, C.T., Chan, W.W., Fu, H.S., e Walker, J.W., *Appl. Phys. Lett.* 20, 193 (1972).

Sah, C.T., *IEE Trans. Electron. Devices* ED-24, p.(1977a).

Sah, C.T., *Proceedings of Third International Symposium on Silicon Materials, Science, and Technology*. Editado por H.R. Huff e E. Sirtl (Electrochemical Society, Princeton, 77, 868 (1977b)).

Schockley, W., *Phys. Rev.* 91, 228 (1953).

Schockley, W., e Last, J.T., *Phys. Rev.* 107, 392 (1957).

Schottky, W., *Naturwiss.*, 26, 843 (1938).

Schröter, W., e Seibt, M., *Journal de Physique* C4, 329(1983).

Schröter, W., Queisser, I., e Kronewitz, J., *Proc. 6th Inter. Symp. Structure and Properties of Dislocation in Semiconductors*, Oxford 1898, 75 (1989).

Schröter, W., Kronewitz, J., Gnauert, U., Riedel, F., e Seibt, M., *Phys. Rev. B* 52, 13726 (1995).

Stoneham, A.M., *Theory of Defects in Solids*. Clarendon, Oxford (1975).

Szatkowsky, J., Placzek-Popko, A., Hajdusianek, A., Kuzminsky, S., Bieg, B., e Becla, P., *Acta. Phys. Polon. A* 87, 387(1994).

Sze, M.S., *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley(1981).

Thurmond, C.D., *J. Electrochem. Soc.* 122, 1133 (1975).

Van Vechten, J.A., e Thurmond, C.D., *Phys. Rev. B* 14, 3539 (1976).

Watkins, G.D., *Physica* 117/118B, 9 (1983).

Watkins, G.D., *Inst. Phys. Conf. Ser.* 31, 95; *Festkörperprobleme*, XXIV, 163 (1984).

Willians, R., *J. Appl. Phys.* 37, 3411(1966).

Zozime, A., e Schröter, W., *Phil. Mag.* 60, 565 (1989).

Zdansky, K., e Thuc Hien, N.T., *Phys. Stat. Sol.* 81, 353 (1984a).

Zdansky, K., e Thuc Hien, N.T., *Phys. Stat. Sol.* 85, 219 (1984b).

Zoth, G., e Schröter, W., *Phil. Mag.* 58, 623(1988).

Zoth, G., *Tese de Doutorado*, Universidade de Göttingen (1986).